

Reinhard Eisberg

Untersuchung der winkelabhängigen
Röntgenemission von
Graphit-Einlagerungsverbindungen

Disbui. München

1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0101

Übersicht

Untersuchung der winkelabhängigen Röntgenemission von Graphit-Einlagerungsverbindungen

Dissertation

der Fakultät für Physik

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Reinhard Eisberg
aus Dortmund

München, den 15. Mai 1987

Untersuchung der Wechselwirkungen
von
Chemie, Biologie und Physik

Prüfungsausschuss

der Fakultät für Chemie

der Universität zu Köln

Prüfungsausschuss
der Fakultät für Chemie
der Universität zu Köln

Prüfungsausschuss

- | | |
|---------------|------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. G. Wiech |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. J. Schilling |

Tag der mündlichen Prüfung:	4. 8. 1987
-----------------------------	------------

Übersicht

Zur Fluoreszenzanregung der Röntgenemission von Graphit und Graphit-Einlagerungsverbindungen (GICs) wurde die Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg genutzt. Von den Donor-Verbindungen wurden die 1. und 2. Stufe Graphit-Kalium (C_8K und $C_{24}K$) und von den Akzeptorverbindungen die Metall-Halogenid-Verbindungen $FeCl_3$ -, $AlCl_3$ -, $SbCl_5$ -, SbF_5 -, $BiCl_3$ - und $InCl_3$ -Graphit untersucht. Von allen Verbindungen wurden die C K-Emissionsbanden unter 20° und 80° relativ zur Probenoberfläche mit einem bereits vorhandenen 2-Meter Rowland-Konkavgitterspektrometer gemessen. Darüber hinaus wurde die $Cl\ L_{2,3}$ -Emission von einigen Metallchlorid-GICs untersucht.

Der wachsende Standard insbesondere auf dem Gebiet der Vakuumtechnik und der Meßelektronik erforderte eine Modifizierung der bestehenden Apparatur. Auf Grund der Empfindlichkeit der Proben erschien es notwendig, Spektren mit guter Statistik in möglichst kurzer Zeit zu messen. Daher wurde zur Steigerung der Intensität ein fokussierender Vorspiegel mit justierbarer elliptischer Krümmung an die besonderen Belange des Experiments und der Meßgeometrie im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB angepaßt.

Um Veränderungen auf Grund der Einlagerung eindeutig identifizieren zu können, wurden die C K-Emissionsbanden mehrerer unterschiedlicher Graphitpräparate auf den Grad ihrer Übereinstimmung überprüft und mit Messungen anderer Autoren verglichen. Dabei wurden in den C K-Emissionsbanden dieser Graphitpräparate Anzeichen für unterschiedlich große Verteilungen der kristallographischen *c*-Achse gefunden.

Von den C K-Emissionsbanden der Graphit-Einlagerungsverbindungen weisen nur die der Donor-Graphitverbindungen C_8K und $C_{24}K$ große Unterschiede im Vergleich zum reinen Graphit auf. Bei den Akzeptor-Verbindungen wurden dagegen nur kleine Unterschiede gefunden. Eine Interpretation erfolgt im Zusammenhang mit der Zerlegung der gemessenen C K-Emissionsbanden in ihre π - und σ -Banden und im Vergleich zum reinen Graphit. Zusätzliche Informationen werden aus dem Vergleich der π - und σ -Banden von C_8K und $AlCl_3$ -Graphit mit UPS-Valenzbandspektren über die Verschiebung der Fermi-Energie bei den Graphit-Einlagerungsverbindungen gewonnen. Die in den π - und σ -Banden beobachteten Veränderungen werden von den UPS-Spektren qualitativ bestätigt.

Bei den Metall-Halogenid-Verbindungen deutet sich in unterschiedlich starker Weise eine partielle Chlorierung des Graphits an, die sowohl die C K-Emissionsbanden als auch die ebenfalls untersuchten $Cl\ L_{2,3}$ -Spektren beeinflusst. Aus den $Cl\ L_{2,3}$ -Emissionsbanden einiger Metallchlorid-Graphitverbindungen wird ein Hinweis auf Beiträge von unterschiedlichen Metallchlorid-Spezies erhalten.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	4
1 Das Konkavgitterspektrometer	6
1.1 Das Vakuumsystem	6
1.2 Die Spektrometerkomponenten	7
1.3 Energieeichung	8
1.4 Die Justierung des Spektrometers	9
1.4.1 Vermessung der Rowlandgeometrie	10
1.4.2 Justierung des Gitters tangential zum Rowlandkreis	11
1.4.3 Senkrechtstellung des Eintrittsspalts	12
1.4.4 Ausrichtung des Gitters senkrecht zur Rowlandkreisebene	12
1.4.5 Justierung der Rowlandschiene relativ zur Probe	12
1.5 Die Meß- und Steuerelektronik	13
1.6 Die Auflösung des Spektrometers	14
2 Der fokussierende Vorspiegel	15
2.1 Planung und Entwicklung	15
2.2 Vorversuche	16
2.3 Untersuchung von Prototypen	17
2.4 Konstruktive Ausführung des Spiegels	18
2.4.1 Der mechanische Aufbau des Spiegels	18
2.4.2 Das Vakuumsystem des Spiegels	22
2.5 Justierung des Spiegels	23
2.5.1 Horizontierung der Spiegelschiene	24
2.5.2 Vermessung der Brennpunkte	24
2.5.3 Montage der Einzelspiegel	25
2.5.4 Justierung der Spiegelkrümmung	25
3 Testmessungen zur Überprüfung des Spiegels	26
3.1 Aufbau und Justierung von Spiegel und Spektrometer	26
3.2 Lagekontrolle des reflektierten Strahls	28
3.2.1 Qualitative Überprüfung	28
3.2.2 Quantitative Überprüfung	29
3.2.3 Analyse der Abstandsmessungen	31
3.2.4 Die Reflektivität der Spiegel	33
3.2.5 Abschätzung des Intensitätsgewinns	34
3.2.6 Intensitätsvergleich mit früheren Messungen	34

4	Graphit-Einlagerungsverbindungen - Eigenschaften und Kristallstruktur	35
4.1	Der reine Graphit	35
4.2	Graphit-Einlagerungsverbindungen	36
4.2.1	Übersicht und Definitionen	36
4.2.2	Synthese	39
4.2.3	Die kristallographische Struktur der GICs	39
4.2.4	Strukturdetails der untersuchten Verbindungen	41
5	Die elektronische Struktur von Graphit und Graphit-Einlagerungsverbindungen	44
5.1	Die elektronischen Eigenschaften des Graphits	44
5.2	Die elektronischen Eigenschaften der GICs	45
5.2.1	Bandstruktur-Rechnungen	46
5.2.2	Bisherige experimentelle Ergebnisse	47
6	Theoretische Grundlagen zur Röntgenemission	49
6.1	Die Polarisation der Röntgenstrahlung	50
6.2	Auswertung der Spektren	52
6.2.1	Der Einfluß der Selbstabsorption	53
6.2.2	Zerlegung der C K-Emissionsbanden in ihre π - und σ -Teilbanden	54
7	Experimentelle Details	56
7.1	Die Proben	56
7.1.1	Optimierung der Probenposition	56
7.1.2	Handhabung der Proben während der Messung	57
7.2	C K-Emissionsbanden von reinem Graphit	57
7.3	π - und σ -Banden von reinem Graphit	61
8	Ergebnisse	64
8.1	C K-Emissionsbanden der Donor-GICs C_8K und $C_{24}K$	64
8.1.1	π - und σ -Banden von C_8K und $C_{24}K$	68
8.1.2	Vergleich der π - und σ -Bande von C_8K mit UPS-Valenzbandspektren	72
8.2	C K-Emissionsbanden der Akzeptor-GICs	74
8.2.1	Die π - und σ -Banden der Akzeptorverbindungen	78
8.2.2	Vergleich der π - und σ -Bande von $AlCl_3$ -Graphit und reinem Graphit mit UPS-Spektren	87
8.3	$Cl\ L_{2,3}$ -Emissionsbanden der eingelagerten Metallchloride	89
	Zusammenfassung	94
	Anhang	97
	Literaturverzeichnis	99

Einleitung

Im Rahmen der Festkörperforschung werden in zunehmendem Maße synthetische Materialien untersucht, mit dem Ziel, neue, praktisch nutzbare Phänomene zu entdecken. Unter diesem Aspekt stellen Graphit-Einlagerungsverbindungen eine Substanzklasse dar, die wegen ihrer hohen Leitfähigkeit (vergleichbar mit Kupfer) dem Bereich der 'synthetischen Metalle' [1], [2] zugeordnet werden können.

Die zunehmende Aktualität der Forschung auf diesem Gebiet läßt sich an der jährlich wachsenden Zahl der erscheinenden Veröffentlichungen abschätzen. Ansätze für praktische Anwendungen gibt es bei Batterien, interkalierten Kohlenstoff-Fasern und bei der Verwendung von GICs zu Katalyse Zwecken [3].

Graphit-Einlagerungsverbindungen, in Anlehnung an den englischen Sprachgebrauch auch als Graphite Intercalation Compounds, oder kurz GICs bezeichnet, bilden 2-dimensionale Schichtstrukturen, bei denen die planaren, hexagonalen Graphitschichten erhalten bleiben. Atome oder auch molekulare Spezies siedeln sich in den aufgeweiteten Schichtzwischenräumen des Graphits an und bilden somit eine ausgeprägte 'Sandwich-Struktur'. Dabei bleibt die vom Graphit bekannte stark anisotrope Kristallstruktur erhalten. Die Wechselwirkung zwischen der eingelagerten Gastsubstanz und dem Wirt-Graphit ist mit einem Ladungsaustausch verbunden. Analog zur Terminologie der Halbleiterphysik unterscheidet man auch bei den Einlagerungsverbindungen Donor- und Akzeptorverbindungen je nachdem, ob Elektronen auf den Graphit übertragen oder von ihm abgezogen werden. Typische Vertreter dieser beiden Gruppen sind die Alkalimetalle bzw. die Metallhalogenid-Graphitverbindungen.

Die Forschungsschwerpunkte auf den Gebieten *Synthese, Struktur, elektronische, magnetische und thermische Eigenschaften* liegen dabei im Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie. Im Bereich der Chemie steht die Herstellung 'neuer', komplexer Verbindungen im Mittelpunkt des Interesses. Dabei kommt den ternären GICs in zunehmendem Maße Bedeutung zu. Daneben gilt es, grundlegende Fragen zu klären, die den Reaktionsmechanismus der Interkalation und die Stabilität der Proben betreffen. Weitere Gesichtspunkte sind die präparativen Randbedingungen bei der Herstellung der Verbindungen.

Unter strukturellem Aspekt kommt der Aufklärung des Ordnungsphänomens, insbesondere der Stufendynamik eine besondere Bedeutung zu. Von der großen Zahl der bisher bekannten Verbindungen ($\gg 100$) ist die Struktur von nur wenigen Verbindungen vollständig bekannt. Erschwert wird die Strukturuntersuchung vieler Verbindungen dadurch, daß von ihnen keine Einkristalle verfügbar sind.

Das physikalische Interesse konzentriert sich auf die magnetischen Eigenschaften, Supraleitung und insbesondere auf die elektrischen und elektronischen Eigenschaften dieser synthetischen Metalle. Ziel der theoretischen und experimentellen Forschung ist es, die Natur der Wechselwirkung zwischen Graphit und dem Interkalat und damit den Mechanismus des Ladungsaustausches zwischen beiden Systemen zu verstehen und die Ursachen der hohen

Leitfähigkeit der Graphit-Einlagerungsverbindungen herauszufinden.

Von den spektroskopischen Methoden wurde zur Untersuchung der elektronischen Struktur der Alkali-Graphitverbindungen bislang nur die Photoelektronen-Spektroskopie intensiv angewendet [4] - [7]. Dabei konnte die Frage, ob die in den Valenzbandspektren dieser Verbindungen nahe der Fermi-Energie auftretende Struktur auf Alkali s - oder Kohlenstoff p_z -Zustände zurückzuführen ist, nicht eindeutig geklärt werden.

Mit dieser Arbeit werden erstmals Untersuchungen der elektronischen Struktur von Graphit-Einlagerungsverbindungen sowohl vom Donor- als auch vom Akzeptortyp mit Hilfe der anisotropen Röntgenemission vorgestellt. Damit soll einerseits ein Beitrag zur Klärung der kontroversen Diskussion im Bereich der Donor-Verbindungen geleistet werden. Andererseits sollen diese Untersuchungen 'erste' Informationen über die elektronische Struktur von Akzeptorverbindungen liefern, die mit spektroskopischen Methoden bislang nur sehr wenig untersucht wurden.

Die C K-Emissionsbanden, die dabei vorwiegend betrachtet werden sollen, beruhen auf Übergängen von Valenzelektronen ($C\ 2p$) in ein leeres $C\ 1s$ -Rumpfniveau. Wegen der Dipolauswahlregeln, die für diese Übergänge streng gültig sind, spiegeln sie die Verteilung der Elektronen im Valenzband mit p -Symmetrie wieder. Bei anisotropen Proben, wie sie z.B. bei reinem Graphit und den Einlagerungsverbindungen vorliegen, ist die emittierte Röntgenstrahlung polarisiert. Die Form der Emissionsbanden wird damit abhängig vom Winkel, unter dem die Emission relativ zur Probenoberfläche beobachtet wird. Die winkelabhängige Untersuchung der C K-Emission erlaubt daher eine Unterscheidung der p -Elektronen des Valenzbands nach ihrer räumlichen Verteilung und ist damit anderen spektroskopischen Methoden überlegen. Große Eindringtiefen für die anregende Strahlung und die damit verbundenen großen Austrittstiefen für die emittierte Strahlung erlauben Aussagen über 'bulk'-Eigenschaften.

Röntgenspektren wirken als lokale Sonde. Daher liefern die C K-Emissionsbanden von den Graphit-Einlagerungsverbindungen im Vergleich zum reinen Graphit direkte Informationen darüber, welche interkalationsbedingten Veränderungen am Ort des Kohlenstoffs stattfinden.

Kapitel 1

Das Konkavgitterspektrometer

Mit dem 2-Meter Rowland-Konkavgitterspektrometer, das bei diesen Untersuchungen verwendet wurde, hat Feser[8] 1969 erstmals Röntgenemissionsbanden mit Synchrotronstrahlung angeregt. Weitere Arbeiten wurden von Müller [9], Kosuch [10] und Tegeler [11] an diesem Spektrometer durchgeführt. In diesen Arbeiten ist eine ausführliche Beschreibung aller konstruktiven Details zu finden. Daher wird an dieser Stelle lediglich auf die Besonderheiten eingegangen, die sich im Vergleich zu der zuletzt verwendeten Version geändert haben.

1.1 Das Vakuumsystem

Die Rowlandschiene befindet sich zusammen mit dem Eintrittsspalt, Gitterhalter, Austrittsspalt und Detektor in einem Hochvakuumtank, in den die Ultrahochvakuum-Probenkammer integriert ist. Abb. 1.1 zeigt schematisch die Anordnung des Spektrometers in diesem HV-

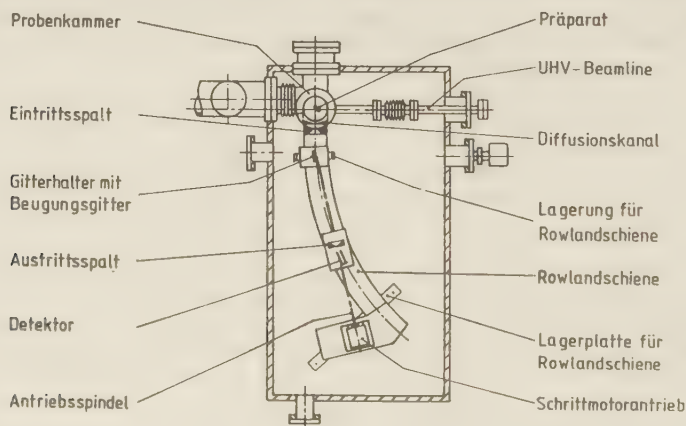


Abbildung 1.1: Anordnung des Spektrometers im Hochvakuumtank

Tank. Die Probenkammer kann über einen Flansch (NW 150) auf der Längsseite des Hochvakuumtanks (Abb. 1.1 oben links) unmittelbar mit der UHV-Beamline von HASYLAB

verbunden werden. Ein Zugang zur Probenkammer (ebenfalls NW 150) ist auf der Schmalseite des Spektrometertanks (Abb. 1.1 oben) für den Einbau der Proben vorgesehen. Auf dem Blindflansch, der diese Öffnung verschließt, befindet sich neben einem Sichtfenster eine Vorrichtung, mit der die Proben in situ gereinigt werden können. Eine dritte Öffnung nach oben (NW 100) wird durch den Conflant-Flansch des Probenmanipulators verschlossen. Verwendet wurde ein kommerzieller Manipulator¹, der laterale Bewegungen der Probe in allen drei Raumrichtungen, Drehungen um die horizontale Achse um 360° sowie Kippungen um die vertikale Achse bis maximal 90° erlaubt.

Alle drei Öffnungen der Probenkammer sind nach dem von Tegeler [11] beschriebenen Doppelglockenprinzip gleichzeitig gegen Atmosphärendruck und gegen das Hochvakuum des Spektrometertanks gedichtet. Eine direkte Verbindung zwischen beiden Vakuumsystemen besteht über den sog. Diffusionskanal. Dieser erlaubt den Durchlaß der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung, bildet aber gleichzeitig eine Druckstufe zwischen dem Ultrahochvakuumsystem der Probenkammer und dem Hochvakuumtank des Spektrometers. Er besteht aus einem NW-35 CF Flanschsystem, das einen drehbaren Spalteinsatz enthält. Der Spalt besitzt eine Länge von 18 mm und eine Tiefe von 13 mm. Die Spaltbreite beträgt auf der dem UHV-System zugewandten Seite 0.4 mm, auf der Hochvakuumseite 2 mm. Diese Konstruktion ermöglicht die Aufrechterhaltung einer Druckdifferenz zwischen beiden Vakuumsystemen von ca. 2 Größenordnungen (5×10^{-8} Torr gegen 5×10^{-6} Torr).

UHV- und HV-System werden über eine Umwegleitung zunächst gemeinsam abgepumpt. Das Vorkuum wird mit einer Drehschieberpumpe erzeugt, das erforderliche Hochvakuum wird mit einer 500 ltr. Turbomolekularpumpe aufrecht erhalten. Nach Schließen der Umwegleitung wird die Probenkammer mit einer 500 ltr. Ionengetterpumpe separat evakuiert. Der in der Probenkammer erreichbare Enddruck liegt bei ca. 1×10^{-8} Torr.

1.2 Die Spektrometerkomponenten

Die einzelnen Komponenten des 2-Meter Rowland-Konkavgitterspektrometers Eintrittsspalt Konkavgitter und Detektorwagen, auf dem sich der Austrittsspalt zusammen mit dem Detektor befindet, sind auf einer Profilschiene montiert, deren Führungskante einem Kreisbogen von 56° mit einem Radius von 1 Meter entspricht. Die Rowlandschiene wurde in einer 3-Punkt-Anordnung auf dem Boden des Hochvakuumtanks aufgestellt. Diese Anordnung erlaubt sowohl eine Horizontierung der Rowlandschiene relativ zum Boden des Hochvakuumtanks als auch eine Justierung relativ zum Diffusionskanal. Der mechanische Aufbau des Rowland-Spektrometers ist in seiner jetzigen Form aus Abb. 1.2 ersichtlich.

Die Breiten von Ein- und Austrittsspalt sind variabel einstellbar in einem Bereich zwischen ca. 5 und 110 μm . Die Einstellung der Spaltbreiten erfolgt ferngesteuert über Zahnradgetriebe durch Gleichstrommotoren. Für die gesamte Dauer der Messungen wurden die Spaltbreiten jedoch auf einem Wert von 50 μm belassen. Zur Kontrolle wurden die Spaltbreiten unter einem Meßmikroskop der Fa. Möller Optik, Wedel mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ vermessen. Die dort ermittelten Breiten sind für den Eintrittsspalt 51 μm und für den Austrittsspalt 57 μm .

Das verwendete Gitter² ist ein mit Gold bedampftes sphärisches Konkavgitter mit einem Blaze-Winkel von 1°30' und einer Strichzahl von 2400 Linien pro mm. Der Gitterradius beträgt 1999.75 mm. die spezielle Konstruktion des Gitterhalters (s. Feser[8]) erlaubt eine

¹ Hersteller Fa. Varian

² Fa. Bausch & Lomb, Blank-Größe 35 $\times$ 45 mm



Abbildung 1.2: Das 2-Meter Rowland Konkavgitterspektrometer. Aufbauarten auf der Rowlandschiene von rechts nach links: Eintrittsspalt, Gitterhalter mit Konkavgitter, Antriebspindel Detektorwagen mit Austrittsspalt sowie Antriebsmotor in vakuumdichtem Gehäuse.

Feinjustierung der als kritisch geltenden Drehbewegungen des Gitters bzgl. aller drei Raumrichtungen. Ein Gitterwechsel kann ohne Beeinträchtigung der Justierung reproduzierbar durchgeführt werden.

Der Detektorwagen wird von einem Schrittmotor über eine Präzisionsspindel (Durchmesser 19 mm, Ganghöhe 1 mm), die unter dem Gittermittelpunkt drehbar gelagert ist, längs des Rowlandkreises geführt. Die Zahl der Motorschritte pro Spindelumdrehung beträgt auf Grund der Zahnradübersetzung 800.

Auf dem Detektorwagen befindet sich unmittelbar hinter dem Austrittsspalt der Detektor. Verwendet wurde ein von Schnell und Wiech[12] entwickelter Zwei-Platten-Photomultiplier mit kontinuierlichen Dynoden. Die auf die Photokathode auftreffenden Photonen lösen dort Elektronen aus, die entlang ihres Weges zwischen den mit einer halbleitenden Schicht bedampften Glasplatten vervielfacht werden. Da die Effizienz des Photomultipliers deutlich davon abhängt, unter welchem Winkel die nachzuweisende Strahlung auf die Photokathode auftrifft, besteht die Möglichkeit, die Multiplierposition relativ zum Austrittsspalt ferngesteuert sowohl durch Drehungen als auch durch laterale Bewegungen zu optimieren.

1.3 Energieeichung

Auf Grund der von Feser gewählten Konstruktion ist die Achse der im Gittermittelpunkt drehbar gelagerten Antriebsspindel für jede beliebige Position des Detektorwagens auf dem Rowlandkreis identisch mit der Achse des vom Gitter abgelenkten Strahls. Dadurch wird eine einfache Berechnung von Energie- bzw. Wellenlängenwerte aus der Position des Detek

torwagens auf dem Rowlandkreis anhand der Gittergleichung (1.1) möglich.

$$\lambda = \sigma \times (\cos \varphi - \cos \psi) \quad (1.1)$$

Dabei stellt λ die Wellenlänge und σ die Gitterkonstante dar. Der Einfallswinkel φ bzgl. der Gitteroberfläche ist gegeben durch

$$\varphi = \arcsin \frac{l_0}{R}, \quad (1.2)$$

wobei l_0 der Abstand zwischen Eintrittsspalt und der Gittermitte und R der Gitterradius ist. Analog gilt für den Beugungswinkel ψ relativ zur Gitteroberfläche

$$\psi = \arcsin \frac{l}{R}. \quad (1.3)$$

Dabei ist l der variable Abstand zwischen dem Austrittsspalt und der Gittermitte. Die Position des Austrittsspalts, für die der Abstand zur Gittermitte gerade dem zwischen Eintrittsspalt und Gittermitte entspricht, für die also $l = l_0$ und $\psi = \varphi$ gilt, wird nachfolgend als 'Nullte Ordnung' bezeichnet und dient für die Wellenlängenbestimmung als Referenzposition. Die Umrechnung zwischen Wellenlänge und Energiewerten erfolgt nach der Beziehung (1.4) [13]:

$$E(\text{eV}) = 12398.52 / \lambda(\text{\AA}) \quad (1.4)$$

Einer 1/10 Spindelumdrehung, die als Standardabstand zweier benachbarter Meßpunkte bei der Aufnahme der C K-Spektren gewählt wurde, entspricht eine Verschiebung des Detektorwagens auf dem Rowlandkreis um 0.1 mm und nach (1.1) - (1.4) einer Energieänderung um 0.2 eV.

1.4 Die Justierung des Spektrometers

Der größte Teil der nachfolgend beschriebenen Justier- und Vermessungsarbeiten am Spektrometer wurden in der DESY-Werkstatt auf einer Fräsmaschine mit numerischer Positionsanzeige ³ durchgeführt. Zu diesen Arbeiten gehören die Bestimmung des Abstands l_0 zwischen Eintrittsspalt und Gittermitte, die Festlegung der Position des Austrittsspalts in der Nullten Ordnung sowie die Ausrichtung des Gitters tangential und der Achse des Eintrittsspalts senkrecht zum Rowlandkreis. Die Justierung des Gitters senkrecht zur Rowlandkreisebene und die Positionierung des Spektrometers im Vakuumtank relativ zur Probe erfolgte dagegen lichtoptisch mit einem Laser.

Die Sockel von Eintrittsspalt und Gitterhalter sowie die Deckplatte des Detektorwagens wurden bereits zuvor nach der von Feser[8] beschriebenen Weise mit Hilfe eines zur Hälfte angeschliffenen Justierstifts auf Anschlag an die Führungskante der Rowlandschiene einjustiert. Durch die Verwendung von Paßstiften bei der Montage des Eintrittsspalts und des Gitterhalters auf ihren Sockeln bzw. des Austrittsspalts auf der Deckplatte des Detektorwagens kann sichergestellt werden, daß die Spaltachsen und die Gitteroberfläche exakt den Radius des Rowlandkreises tangieren.

³Typ FP2, Fa. Deckel/München

1.4.1 Vermessung der Rowlandgeometrie

Für die Vermessung der Rowlandgeometrie wurde die Rowlandschiene auf geschliffenen Leisten so auf dem Arbeitstisch der Fräsmaschine positioniert, daß der gesamte Bereich innerhalb des Fahrwegs lag. Mit einem μ -Taster wurde zunächst die horizontale Lage der Rowlandschiene überprüft. Ebenso wurde die Deckplatte des Detektorwagens auf ihre horizontale Lage hin untersucht um sicherzustellen, daß der darauf zu montierende Austrittsspalt mit seiner Spaltachse senkrecht zur Rowlandkreisebene steht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit von 0.02 mm wurden keine Abweichungen festgestellt.

Zur Bestimmung des Abstands zwischen Eintrittsspalt und Gittermitte wurde zunächst die Position des Paßstifts im Sockel des Eintrittsspalts mit einem im Fräskopf befestigten Zentriertaster ⁴ vermessen und als Nullpunkt des Maschinenkoordinatensystems (x^M, y^M) definiert. Auf gleiche Weise wurde, ebenfalls mit Hilfe des Zentriertasters, die Position der Gittermitte relativ zum Koordinatensystem der Fräsmaschine bestimmt. Aus den beiden Koordinatenpaaren läßt sich der feste Abstand l_0 zwischen Eintrittsspalt und Gittermitte berechnen. Er beträgt 113.47 ± 0.01 mm.

Die Festlegung der Position des Austrittsspalts für die Nullte Ordnung erfordert die Definition eines weiteren Koordinatensystems, das nachfolgend als 'Rowlandsystem' (x^R, y^R) bezeichnet wird und dessen Ursprung ebenfalls am Ort des Eintrittsspalts liegt. Abb. 1.3 skizziert die relative Lage des Rowlandkreises bzgl. der beiden Koordinatensysteme. Der Rowlandkreis

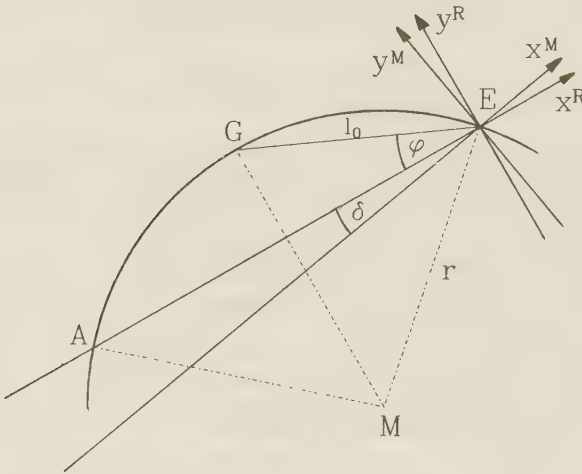


Abbildung 1.3: geometrische Anordnung bei der Justierung des Spektrometers

ist schematisch dargestellt, Ein- und Austrittsspalt sind durch die Buchstaben E bzw. A,

⁴Centrikator, Fa. Deckel/München

die Gittermitte durch G gekennzeichnet. Die jeweiligen Abstände sind nicht maßstäblich zueinander. Die x-Achse des Rowlandsystems ist so definiert, daß sie die Verbindungsachse zwischen E und A für den Fall darstellt, daß sich der Austrittsspalt in der Position der Nullten Ordnung befindet. Dieses Koordinatensystem ist gegenüber dem Maschinensystem um den noch zu bestimmenden Winkel δ gedreht. Die Achse $\overline{EG}$ schließt mit der x-Achse des Rowlandsystems den Winkel φ ein, der mit dem in der Gittergleichung (1.1) verwendeten Einfallswinkel identisch ist. Dieser Winkel φ läßt sich gemäß

$$\varphi = \arcsin \frac{l_0}{R} \quad (1.5)$$

aus dem zuvor ermittelten Wert für l_0 und dem Gitterradius R , der gerade dem doppelten Radius r des Rowlandkreises entspricht, bestimmen und beträgt 3.25° . Zwischen der x-Achse des Maschinensystems und der Achse $\overline{EG}$ liegt der Winkel $\varphi + \delta$, der im Maschinensystem nach

$$\varphi + \delta = \arctan(y_G^M/x_G^M) \quad (1.6)$$

aus den Gitterkoordinaten (x_G^M, y_G^M) bestimmt werden kann. Damit beträgt der Transformationswinkel δ zwischen beiden Koordinatensystemen im vorliegenden Fall 0.85° .

Im Rowlandsystem hat nun die Gittermitte die Koordinaten

$$x_G^R = x_G^M \cos \delta + y_G^M \sin \delta = 113.29 \quad (1.7)$$

und

$$y_G^R = -x_G^M \sin \delta + y_G^M \cos \delta = 6.45 \quad (1.8)$$

Im Rowlandsystem ist die x-Koordinate des Austrittsspalts auf einfache Weise gegeben durch

$$x_A^R = 2 x_G^R \quad (1.9)$$

und

$$y_A^R = 0 \quad (1.10)$$

Eine Rücktransformation ins Maschinensystem liefert mit

$$x_A^M = x_A^R \cos \delta - y_A^R \sin \delta = 226.56 \quad (1.11)$$

und

$$y_A^M = x_A^R \sin \delta + y_A^R \cos \delta = 3.36 \quad (1.12)$$

direkt die gesuchte Position des Austrittsspalts für die Nullte Ordnung. Anschließend wurde ein Endschalter so einjustiert, daß diese für die späteren Messungen wichtige Referenzposition reproduzierbar mit dem Detektorwagen angefahren werden konnte.

1.4.2 Justierung des Gitters tangential zum Rowlandkreis

Für die Ausrichtung des Gitters tangential zum Rowlandkreis wurde das sonst verwendete Konkavgitter durch ein ebenes Plexiglasstück mit gleichen Abmessungen ersetzt. Mit einem μ -Taster wurden jeweils etwa 2 mm rechts und links der Kanten die Koordinaten im Maschinensystem ermittelt und ins Rowlandsystem transformiert. Im Rowlandsystem muß bei korrekter Justierung die Oberfläche des Plexiglasstücks parallel zur x-Achse stehen, d.h. die y-Koordinaten der beiden vermessenen Punkte nahe den Kanten müssen im Rowlandsystem gleich und identisch mit der y-Koordinate der Gittermitte sein. Daher wurden die Sollkoordinaten aus dem Rowlandsystem ins Maschinensystem zurücktransformiert und die Justierung anhand dieser vorgegebenen Daten durch Drehen an der entsprechenden Justierschraube durchgeführt. Eine Kontrolle erfolgte wiederum mit dem μ -Taster.

1.4.3 Senkrechtstellung des Eintrittsspalts

Die Ausrichtung des Eintrittsspalts senkrecht zur Rowlandkreisebene wurde unter Zuhilfenahme eines in den Fräskopf eingesetzten Meßmikroskops durchgeführt. Das Fadenkreuz des Mikroskops wurde auf die Spaltmitte eingestellt. Durch Verfahren des Arbeitstisches in z-Richtung (senkrecht zur Rowlandkreisebene) wurde eine Neigung des Spalts gegen die Senkrechte von 4 Bogenminuten festgestellt. Mit der im Sockel des Eintrittsspalts vorgesehenen Justiervorrichtung konnte diese Abweichung auf ± 35 Bogensekunden genau korrigiert werden.

1.4.4 Ausrichtung des Gitters senkrecht zur Rowlandkreisebene

Die Ausrichtung des Gitters senkrecht zur Rowlandkreisebene wurde lichtoptisch mit einem Laser durchgeführt. Dazu wurde das Rowlandspektrometer auf einem schwingungsgedämpften Tisch zunächst mit einer Justierwasserwaage⁵ mit den an den Lagerböcken befindlichen Schrauben horizontiert. Die Justierung erfolgte in Anlehnung an die von Feser[8] beschriebene Methode. Ein in der Horizontalen justierter Laserstrahl wurde so auf das Spektrometer ausgerichtet, daß er durch den Eintrittspalt das Gitter mittig traf. Da bei korrekter Ausrichtung des Gitters tangential zum Rowlandkreis die Höhenlagen der Reflexe nullter und erster Ordnung zusammenfallen müssen, wurde der Reflex nullter Ordnung mit einem Planspiegel, dessen Spiegelfläche genau senkrecht zur Rowlandebene ausgerichtet wurde, in die Nähe der ersten Ordnung reflektiert. Durch Drehen an der entsprechenden Justierschraube am Oberteil des Gitterhalters konnte die vorhandene Abweichung in der Höhenlage beider Reflexe ausgeglichen und damit das Gitter mit einer Genauigkeit von ca. ± 30 Bogensekunden senkrecht zum Rowlandkreis eingestellt werden.

1.4.5 Justierung der Rowlandschiene relativ zur Probe

Die Justierung des Spektrometers nach Einbau in den Vakuumtank relativ zur Probe wurde mit Hilfe eines Justierlasers durchgeführt. Zunächst wurde der Vakuumtank mit den am Fuß befindlichen Schrauben unter mit einer Justierwasserwaage⁶ horizontiert. Nach Absetzen der Rowlandschiene auf die am Boden des Tanks befindlichen Lagerböcke wurde auch die Rowlandschiene nochmals relativ zum Tankboden horizontiert. Ein Justierlaser wurde zusammen mit einer gesonderten Justiervorrichtung auf einem Vermessungsstativ vor dem Probenkammerflansch auf der Schmalseite des Spektrometers aufgebaut. Nach Horizontierung des Laserstrahls und Ausrichtung auf den Diffusionskanal wurde der Auftreffpunkt auf der gegenüberliegenden Tankwand markiert. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Laserstrahl durch den Hochvakuumtank exakt parallel zur seitlichen Tankwand verlief. Querverschiebung des unter der Gittermitte befindlichen Lagerpunkts sowie Drehungen des Spektrometers um diesen Punkt wurden mit den in die Lagerböcke integrierten Justierschrauben durchgeführt. Die Rowlandschiene wurde so ausgerichtet, daß der Laserstrahl durch den Eintrittspalt passieren konnte und nach Reflexion am Gitter durch den in der Position der Nullten Ordnung befindlichen Austrittspalt gelangte. Die optimale Position des Spektrometers ist aber erst dann erreicht, wenn die Intensität des auf die hintere Tankwand auftreffenden reflektierten Laserstrahls maximal wird. Dieser letzte Justierabschnitt ist bei Neuaufstellung des Experiments stets zur Kontrolle zu wiederholen.

⁵Genauigkeit 0.1 mm pro Meter

⁶Genauigkeit 0.02 mm pro Meter

1.5 Die Meß- und Steuerelektronik

Die Elektronik zum Betrieb des 2-Meter Rowland-Konkavgitterspektrometers besteht aus der Steuerelektronik für den Schrittmotor zum Bewegen des Detektors sowie aus der Meß- bzw. Zählerelektronik. Abb. 1.4 zeigt das Blockschaltbild. Der Schrittmotor, der über eine Spin-

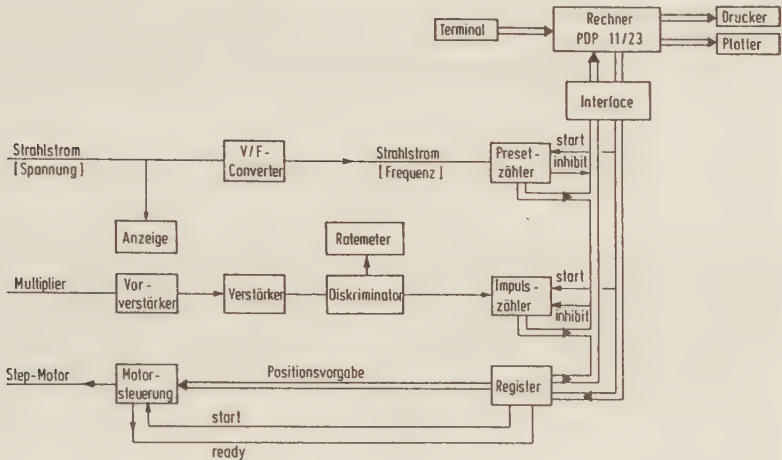


Abbildung 1.4: Blockschaltbild der Steuer- und Meßelektronik

del den Detektorwagen längs des Rowlandkreises verfährt, erhält seine Information über die auszuführende Bewegung über das CAMAC-System vom Rechner⁷. Nach Eingabe des Startwerts und der Schrittweite in den Rechner leitet das CAMAC-Interface diese Daten über ein Register weiter an die Schrittmotorsteuerung. Eine Ruhezeit von 6 Sekunden nach Verfahren des Detektorwagens soll ein Abklingen von Schwingungen ermöglichen.

Der Photomultiplier wurde bei Hochspannungen zwischen 2 und 2.3 kV betrieben. Eine Zugspannung von 100 Volt wurde, über eine Zenerdiodenkette von der angelegten Hochspannung abgezweigt und an das Auffängerblech hinter dem Multiplier angelegt, wo die dort auftretenden Elektronen Spannungspulse erzeugen. Die vorverstärkten Pulse gelangen über den Verstärker zur Unterdrückung des Untergrundrauschens in den Diskriminator. Die 'echten' Zählpulse werden im Impulszähler registriert. Zur direkten Kontrolle kann die Pulsrate im Ratemeter angezeigt werden.

Eine Normierung der Zählpulse bzgl. der Zahl der anregenden Photonen erfolgt durch den Presetzähler. Ein vom Speicherring mitgeliefertes Spannungssignal, das dem DORIS-Strahlstrom und damit der Zahl der primären Photonen proportional ist, wird zunächst in einem Voltage to Frequency-Converter (s. Abb. 1.4 V/F-Converter) in ein Frequenzsignal umgewandelt. Mit dieser Frequenz zählt ein Presetzähler solange, bis der eingestellte Vorwahlwert erreicht ist. Daraufhin erhält der Impulszähler ein 'inhibit'-Signal, das den

⁷PDP11/34, Fa. DEC

Zählvorgang unterbricht. Anschließend wird der Zählerinhalt über das CAMAC-interface in den Rechner ausgelesen. Sobald vom Rechner ein erneutes 'start'-Signal gegeben wird, kann ein weiterer Zählvorgang gestartet werden.

1.6 Die Auflösung des Spektrometers

Die theoretische Auflösung wird speziell für die hier verwendete Rowlandgeometrie nach Wiech[14] bestimmt durch die Breiten des Ein- und Austrittsspalts s und a , die Beugungsordnung n , sowie durch die Gitterkonstante σ und Radius R des verwendeten Gitters:

$$d\lambda = \frac{\sigma}{R n} \left(s + \frac{a}{5} \right). \tag{1.13}$$

Die Umrechnung der Auflösung in Energieeinheiten erfolgt nach:

$$dE = \frac{12398.52}{\lambda^2} d\lambda \tag{1.14}$$

Im vorliegenden Fall wurde ein Gitter mit einem Radius von 2 Metern und einer Strichzahl von 2400 Linien pro mm benutzt. Alle Messungen wurden in der 1. Ordnung durchgeführt. Die Spaltbreiten für Ein- und Austrittsspalt betrugen $51 \mu\text{m}$ bzw. $57 \mu\text{m}$, jeweils mit einem Fehler von $\pm 1 \mu\text{m}$. Damit ergibt sich gemäß (1.13) eine Auflösung von $0.13 \text{ \AA}$. In Energieeinheiten erhält man nach (1.14) für dE einen Wert von 0.8 eV , bezogen auf die C K-Emission. In derselben Geometrie beträgt die Auflösung für die Cl $L_{2,3}$ -Emission 0.35 eV .

Kapitel 2

Der fokussierende Vorspiegel

2.1 Planung und Entwicklung

Zur Steigerung der Intensität der zur Fluoreszenz-Anregung genutzten Synchrotronstrahlung wurde ein fokussierender Vorspiegel konzipiert. Basierend auf den Fokussierungseigenschaften der Ellipse sollte dieser Spiegel Teil einer Ellipse sein, deren Brennpunkte f_1 und f_2 dem Quellpunkt der Synchrotronstrahlung bzw. dem Standort der Probe entsprechen. Wegen der vertikalen Ausdehnung der optischen Komponenten des Konkavgitterspektrometers von maximal 12 mm wurde eine Fokussierung nur in horizontaler Richtung vorgesehen.

Je nach Gitterkonstante des verwendeten Konkavgitters kann das in Kapitel 1 beschriebene Spektrometer zur Untersuchung der Röntgenemission im Energiebereich zwischen 25 eV und 600 eV bei einem Gitter mit 600 Strichen/mm und zwischen 100 eV und 600 eV bei einem Gitter mit 2400 Strichen/mm genutzt werden. Zur Anregung von solchen Emissionsspektren, d.h. zur Ionisierung der beteiligten Rumpfniveaus trägt nur Synchrotronstrahlung bei, deren Energie größer ist als die Bindungsenergie dieser Rumpfniveaus. Oberhalb 1000 eV ist jedoch zur Anregung in dem vom Spektrometer erfassbaren Energiebereich nur noch ein sehr geringer Beitrag zu erwarten, während der Streuuntergrund auf Grund der hochenergetischen Komponente der Strahlung zunimmt.

Nach Tombouliau [15] kann aus

$$\sin \theta_c = \sqrt{r_0 \frac{z_{eff} N_L \rho}{A \pi}} \lambda_c \quad (2.1)$$

der kritische Winkel θ_c bestimmt werden, oberhalb dem Strahlung einer vorgegebenen Wellenlänge λ_c gerade nicht mehr reflektiert wird. In (2.1) wird das reflektierende Material durch die Atommasse A , die Dichte ρ und die Zahl z_{eff} der relativ freien Elektronen charakterisiert. Weiterhin ist $r_0 = e^2/mc^2$ der klassische Elektronenradius und N_L die Loschmidtzahl. Im vorliegenden Fall wurde die Grenzwellenlänge λ_c auf 10 Å festgelegt, was einer Grenzenergie von ca. 1200 eV entspricht. Für Nickel werden bei dieser Energie alle Elektronen oberhalb der L -Schale als 'relativ frei' angenommen; z_{eff} ist daher gleich 18. Nach (2.1) beträgt damit der Grenzwinkel θ_c etwa 2.2°.

Auf Grund der vorgegebenen Strahlgeometrie am Strahl G2 bei HASYLAB mit einem vorgegebenen Abstand von 20 Metern zwischen dem Quellpunkt der Synchrotronstrahlung und dem Standort der Probe ergibt sich bei einer maximalen Akzeptanz von 4 mrad für den Spiegel eine Gesamtlänge von 2 Metern. Aus den vorgegebenen Parametern *Einfallswinkel, Länge des Spiegels, Abstand Quellpunkt-Probe und Abstand Spiegelmitte-Probe* wurden die beiden

Halbachsen a und b der Fokussierungsellipse sowie deren Krümmung berechnet. Danach liegt die große Halbachse a bei 10254 mm, während die kleine Halbachse b eine Ausdehnung von 280 mm hat.

Aus fertigungstechnischen Gründen erschien die Realisierung eines Spiegels mit einer Gesamtlänge von 2 Metern und einer extrem geringen Krümmung (Abweichung der Spiegelen- den von der Tangente an die Spiegelmittle nicht größer als 1.8 mm) aus einem Stück nicht durchführbar. Hinzu kommt, daß zur Ausleuchtung der Proben kein idealer Fokus benötigt wird, wie an späterer Stelle noch gezeigt wird. Es wurde daher in Betracht gezogen, den Spiegel als Polygonzug aus einzelnen ebenen Elementen anzunähern. Aus Modellrechnungen wurde zunächst die optimale Länge eines einzelnen Planspiegels und damit die Anzahl der Planspiegel ermittelt. Auf Grund dieser Rechnungen wurde die Länge eines einzelnen Planspiegels auf 50 mm festgesetzt; die maximale Anzahl der Spiegel beträgt 40. Anschließend wurde die exakte Ellipsenkurve durch einen Polygonzug aus 50 mm langen Abschnitten angenähert und der geometrische Strahlverlauf bzgl. dieses Systems berechnet. Theoretisch wird auf Grund der oben genannten Parameter eine Fokusbreite von ca. 2 mm am Probenort erwartet.

Bei der Wahl des Spiegematerials mußten verschiedene Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Wegen der zu erwartenden thermischen Dauerbelastung des gesamten Spiegels von ca. 300 Watt unter Vakuumbedingungen sollte das Material gut wärmeleitend sein. Da die Reflektivität eines Röntgenspiegels bei schlechtem Vakuum durch Oberflächenkontamination mit Kohlenwasserstoffen des Restgases schnell gemindert wird, sollte der Spiegel nur unter Ultrahochvakuumbedingungen ($\leq 1 \times 10^{-8}$ Torr) betrieben werden. Es war daher darauf zu achten, daß die Gasrate des Spiegematerials den üblichen Ultrahochvakuum-Anforderungen entspricht. Reines Aluminium oder Aluminiumlegierungen schieden daher als Werkstoff aus. Als Ausgangsmaterial wurde schließlich eine CuCrZr-Legierung¹ gewählt, die den genannten Anforderungen genügte. Diese Legierung ist wesentlich härter als reines Kupfer und damit besser zu bearbeiten. Die Festigkeitseigenschaften sind ebenfalls im Vergleich zu reinem Kupfer besser, während die Wärmeleitfähigkeit mit Kupfer vergleichbar ist.

2.2 Vorversuche

Die Reflektivität von Spiegeln für Röntgen- und VUV-Strahlung wird durch Streuung an rauen Oberflächen mit mittleren Rauhtiefen, die in der Größenordnung der Wellenlänge liegen, erheblich beeinträchtigt. Es wurden daher an den Spiegel Qualitätsanforderungen gestellt, die die Oberflächenrauigkeit auf maximal 10 Å und die Ebenheit auf ca. 1/3 Lichtwellenlänge festlegten. Mit der Fa. Möller Optik, Wedel wurde vereinbart, verschiedene Prototypen für Vorversuche zu fertigen. Zunächst wurde ein Exemplar ohne zusätzliche Oberflächenbeschichtung direkt poliert, wobei sich herausstellte, daß sich die vorgesehene CuCrZr-Legierung nicht dazu eignet, polierte Oberflächen in der geforderten Qualität herzustellen. Daher wurden weitere vorgefertigte Rohlinge mit einer harten polierbaren Metallschicht versehen, wobei einige galvanisch vernickelt, andere nach einem chemischen Verfahren 'stromlos' mit Nickel beschichtet wurden.

¹ Elbrodur RS, Zusammensetzung: 99.25 % Cu, 0.65 % Cr und 0.1 % Zr, Hersteller Fa. Kabelmetall, Osnabrück

2.3 Untersuchung von Prototypen

Die von der Fa. Möller angefertigten Prototypen wurden verschiedenen Test unterzogen. Zunächst wurden die Oberflächen der vernickelten Spiegel unter einem Rasterelektronenmikroskop bei der Fa. Philips Forschungslabor Hamburg überprüft. Sie wiesen eine erhebliche Porosität auf, die vermutlich auf eine Blasenbildung im Tauchbad während des Vernickelungsvorgangs zurückzuführen ist. Die Effekte waren für das galvanische und für das stromlose Verfahren ähnlich, jedoch wiesen die galvanisch vernickelten Oberflächen unregelmäßige Krater auf, während bei der stromlosen Methode kreisrunde Löcher beobachtet wurden. Der größte festgestellte Durchmesser betrug ca. $10\text{ }\mu\text{m}$. Schon aus vakuumtechnischer Sicht mußte von der Verwendung derartiger Spiegel abgesehen werden.

Bei einigen Mustern wurde durch Abtastung mit einem Perthometer bei der Fa. Rodenstock in München die Oberflächenrauigkeit direkt gemessen. Untersucht wurden ein chemisch vernickelter Spiegel², ein ohne vorherige Beschichtung polierter CuCrZr-Spiegel³ sowie ein diamantgefräster Spiegel.⁴ Die besten Ergebnisse lieferte der chemisch vernickelte Spiegel, der eine Rauhtiefe von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ bezogen auf einen Meßbereich von ca. 2 mm aufwies. Der diamantgefräste Kupferspiegel zeigte eine deutliche höhere Rauigkeit von ca. $400\text{ }\text{\AA}$ die wahrscheinlich auf Fräsriefen zurückzuführen ist. Der direkt polierte CuCrZr-Rohling schnitt bei dieser Untersuchungsmethode mit einer Rauhtiefe von ca. $700\text{ }\text{\AA}$ am schlechtesten ab.

Aus den bisher beschriebenen Untersuchungen können keine direkten Rückschlüsse auf das Reflexionsverhalten dieser Spiegel für Röntgenstrahlung gezogen werden. Eine Beeinträchtigung der Reflexion durch diffuse Streuung von Röntgenstrahlung ist nur bei solchen Oberflächen zu erwarten, deren Rauhtiefe vergleichbar mit der Wellenlänge der zu reflektierenden Strahlung ist. Die mit dem Perthometer gemessenen Rauhtiefen liegen diesbezüglich eine Größenordnung darüber.

Tabelle 2.1: Reflektivität und Mikrorauigkeit von Spiegelmustern

Spiegel	Reflektivität	Mikrorauigkeit
(a)	17 %	40 $\text{\AA}$
(b)	36 %	171 $\text{\AA}$
(c)	35 %	54 $\text{\AA}$

In einem weiteren Vorversuch wurde daher der Streuanteil der Spiegel bei der Reflexion von Kohlenstoff K_{α} -Strahlung (Wellenlänge $44.8\text{ }\text{\AA}$) am Max-Planck-Institut für extraterrestrische Physik in München gemessen. Die von einer ca. 20 Meter entfernten Röntgenquelle kommende und durch Blenden gut kollimierte Strahlung wurde nach Reflexion an den zu untersuchenden Probespiegeln mit einem eindimensional auflösenden Detektor registriert. Die theoretischen Grundlagen zum Streuverhalten von Röntgenstrahlung an rauen Oberflächen sowie eine ausführliche Beschreibung des Meßverfahrens sind in der Diplomarbeit von Hasinger [16] zu finden. Die gewonnenen Meßkurven gaben Aufschluß über die Verteilung der reflektierten

²Möller Optik

³Möller Optik

⁴Philips Forschungslabor Hamburg

bzw. gestreuten Intensität am Ort des Detektors. Durch Vergleich mit dem Intensitätsprofil des direkten Strahls kann eine Aussage über die Reflektivität der Spiegel gemacht werden. Es wurden ein chemisch vernickelter Spiegel (a), ein diamantgefräster (b), sowie ein direkt polierter CuCrZr-Spiegel (c) untersucht. In Tab. 2.1 sind die Reflektivität und die Mikrorauigkeit dieser Prototypen aufgelistet. Die Werte zeigen, daß deren Qualität den gestellten Anforderungen nicht genügte.

Die Fertigung der Planspiegelelemente wurde der Firma C. Zeiss, Oberkochen übertragen, die die geforderte Oberflächenqualität der Spiegel garantieren konnte. Die Spiegelelemente wurden aus CuCrZr-Ronden hergestellt um die in gewalztem Material auf Grund von Inhomogenitäten auftretenden Spannungen ausschließen zu können. Die Rohlinge wurden diamantgefräst und chemisch vernickelt (Kanigen-Beschichtung) um eine polierbare harte Oberfläche zu erhalten.

2.4 Konstruktive Ausführung des Spiegels

Im folgenden Abschnitt soll eine ausführliche Beschreibung der konstruktiven Ausführung des Spiegels gegeben werden. Dabei wird zunächst auf die mechanischen Komponenten eingegangen, die als Basis für den Aufbau und zur Justierung des gesamten Spiegels benötigt werden. Ein weiterer Abschnitt befaßt sich mit dem Vakuumsystem. Details können den Originalzeichnungen ⁵ entnommen werden.

2.4.1 Der mechanische Aufbau des Spiegels

Eine zwei Meter lange Trägerschiene mit T-förmigem Profil bildet die Grundlage für den Aufbau des Polygonspiegels. Je nach Abstand der Lagerpunkte muß mit einer Durchbiegung dieser Schiene zwischen 0.05 und 0.1 mm bei einer Lagerung auf nur drei Punkten gerechnet werden. Daher wurden auf dieser Trägerschiene 5 jeweils 400 mm lange Platten als Basis zur Justierung der Spiegelelemente höhenverstellbar in Dreipunktlagerung angeordnet. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen thermischen Ausdehnung wurde für die Trägerschiene und die 5 Justierplatten die gleiche CuCrZr-Legierung gewählt, die auch für die Fertigung der Spiegelelemente verwendet wurde.

Drei Justiersäulen tragen die gesamte Spiegeleinheit und können mit Differentialgewindeschrauben ⁶ in ihrer Höhe justiert werden. Die Verwendung von Differentialgewindeschrauben bietet einerseits eine hinreichende Genauigkeit bei der Feinjustierung, und erlaubt außerdem eine platzsparende Bauweise.

Die drei Justiersäulen befinden sich auf einer Schlittenkonstruktion, bestehend aus einer Einheit in Längsrichtung sowie aus zwei separaten Schlitten in Querrichtung, die jeweils aus zylindrischen Wellen und Linearkugelführungen aufgebaut sind. Damit sind laterale Bewegungen von jeweils ± 5 mm in Längs- und Querrichtung des Spiegels sowie Drehungen um jeweils einen der Lagerpunkte von $\pm 0.85^\circ$ möglich. Diese Justierbewegungen können fernbedient über Gleichstrommotoren ausgeführt und mit Winkeldecodern kontrolliert werden.

Die Schlitteneinheit einschl. eines Rahmens, der aus T-Profilen zusammengeschweißt wurde, ruht auf einem Untergestell, das seinerseits in Höhe und Seitenlage justierbar ist. Der Gesamtaufbau ist in Abb. 2.1 auf einer Übersichtszeichnung und in Abb. 2.2 dargestellt.

Auf die Möglichkeit einer Justierung der Spiegel vertikal zur Standfläche mußte wegen der

⁵Zeichnungs-Nr. 204.1 - 204.15

⁶Differenzsteigung: 0.25 mm

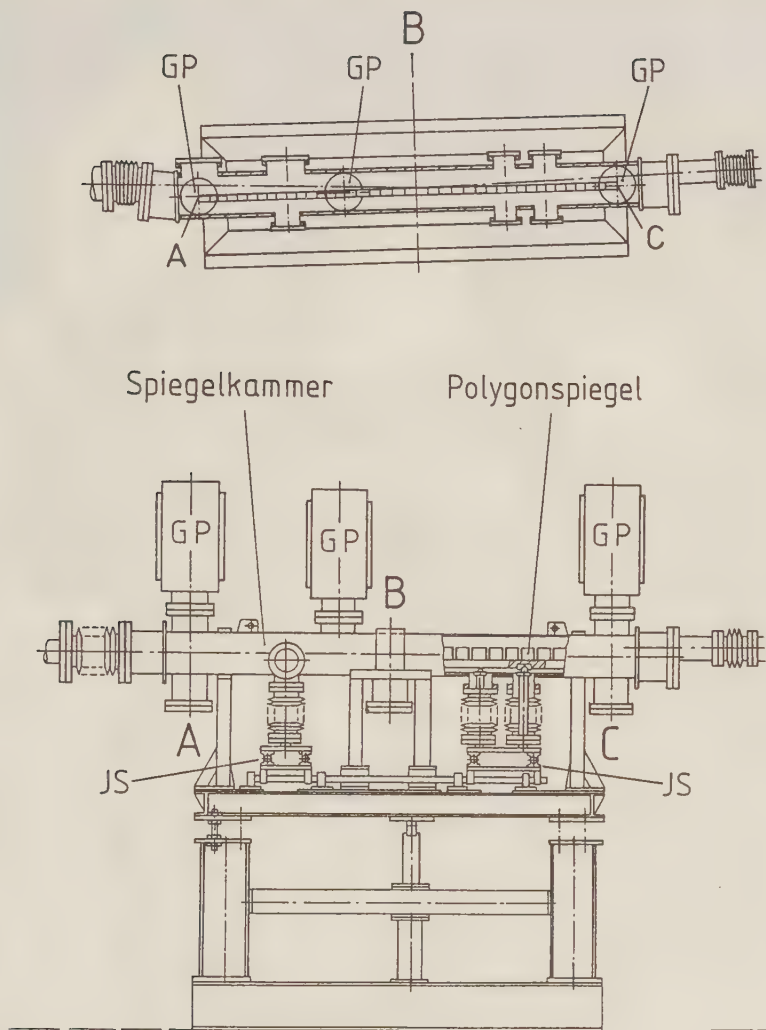


Abbildung 2.1: Spiegelkammer und Justiergestell (schematische Übersicht): Die Lage des 2 Meter langen Spiegels innerhalb der Kammer zwischen den Punkten A und C ist in der Draufsicht (oben) und in der Seitenansicht (unten) angedeutet. Die Justierschlitten sind mit JS gekennzeichnet. Die drei Getterpumpen oberhalb der Spiegelkammer sind mit GP bezeichnet.

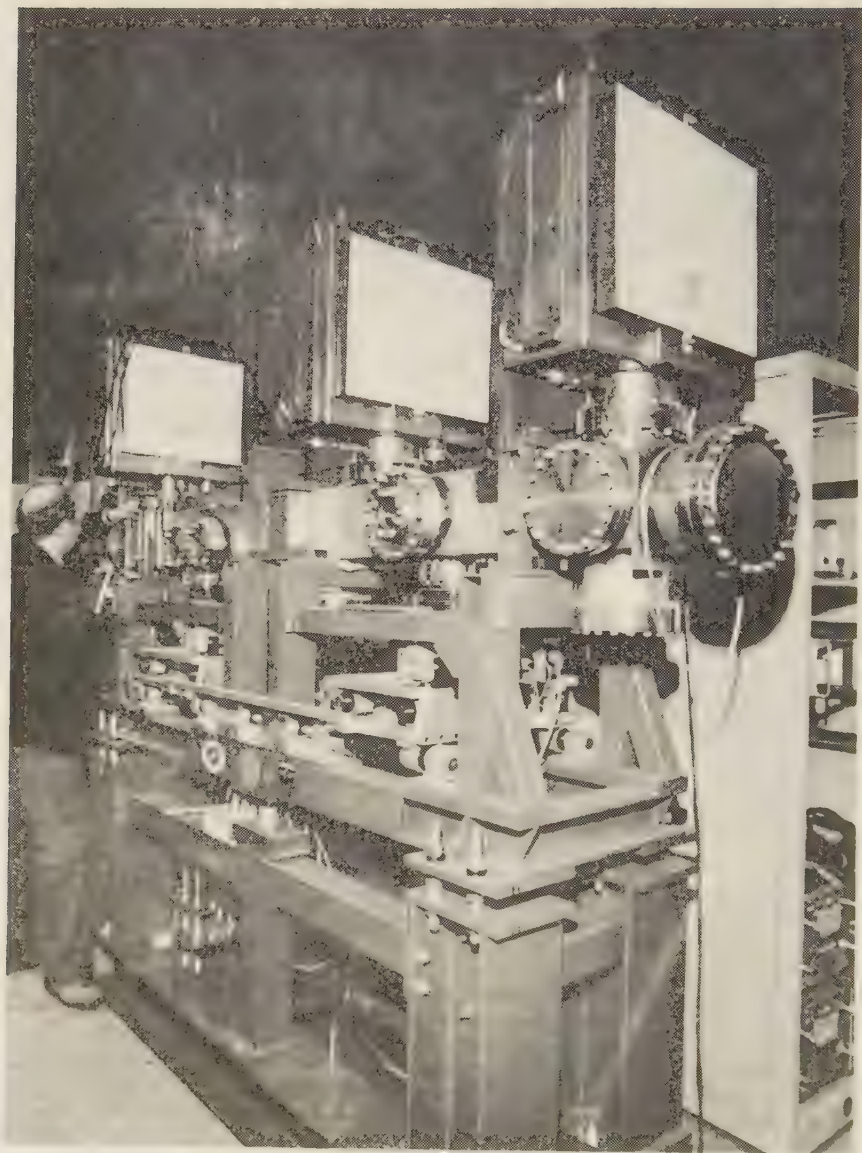


Abbildung 2.2. Spiegelkammer einschl. Getterpumpen (obere Bildhälfte) und Justiergestell (untere Bildhälfte). Die Justierschlitten sind unterhalb der Bildmitte zu erkennen

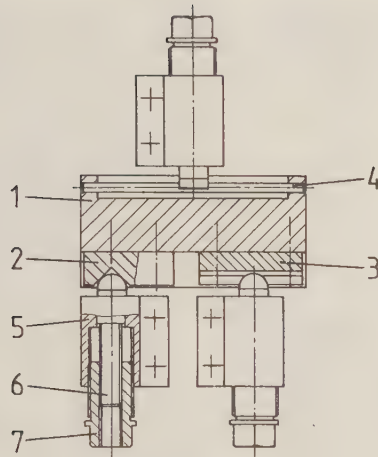


Abbildung 2.3: Zum Prinzip der Justierung eines einzelnen Planspiegels (schematische Darstellung in Draufsicht): Der Spiegel ist mit (1) gekennzeichnet; (2) und (3) weisen auf die in die Spiegelvorderfläche integrierten prismatischen Einsätze und (4) auf den rückwärtige Federstift. Jede der drei Differentialgewindeeinheiten besteht aus einem Gewindegehäuse (5), einer Justierschraube (6) und einer Gewindebuchse (7).

großen Anzahl aus technischen Gründen verzichtet werden. Daher mußten erheblich höhere Anforderungen an die Genauigkeit bzgl. der Rechtwinkligkeit zwischen Standfläche und spiegelnder Fläche eingehalten werden. (Winkeltoleranz zwischen Grundfläche und Spiegeloberfläche: $90^\circ \pm 30''$).

Für die Fixierung bzw. Justierung der einzelnen Planspiegel auf den 5 Grundplatten wurden jeweils drei Differentialgewinde-Einheiten verwendet. Jede dieser Einheiten (s. Skizze in Abb. 2.3 links) besteht aus einem V2A-Gehäuse (5) mit einem Innengewinde (Steigung 0.8 mm), einer Gewindebuchse (7) aus einer CuBe-Bronzelegierung mit Außen- und Innengewinde (Steigung 0.75 mm, bzw. 0.8 mm) zur Aufnahme der Justierschraube (6) aus V2A. Die Wahl unterschiedlicher Materialien bei dieser Anordnung dient zur Vermeidung des gegenseitigen 'Fressens'. Der Weg der Justierschraube bei einer Umdrehung entspricht der Differenzsteigung der verwendeten Gewinde und beträgt 0.05 mm; insgesamt ist ein Justierweg von 0.5 mm erreichbar. Von den drei Justiereinheiten befinden sich jeweils zwei auf der Vorderseite und eine auf der Rückseite jedes Einzelspiegels. Abb. 2.4 zeigt an einem Modell drei Planspiegel zusammen mit den zugehörigen Differentialgewinde-Einheiten. Die Justierschrauben der beiden auf der Spiegelvorderseite angeordneten Justiereinheiten besitzen vorn eine Kuppe, die in die beiden in die Spiegelvorderfläche integrierten prismatischen Einsätze (2) und (3) greifen. Der linke der beiden prismatischen Einsätze ist vertikal angeordnet um den Spiegel in seiner Längsrichtung zu fixieren. Der rechte, horizontale Einsatz läßt eine einseitige Bewegung in Längsrichtung bei thermischer Ausdehnung zu. Die rückwärtige Differentialgewindeeinheit dient dazu, den Spiegel auf Federdruck gegen die beiden vorderen Justiereinheiten zu arretieren. Die Justierschraube ist an ihrer Spitze prismatisch angeschliffen und drückt damit auf einen in der Rückseite des Spiegels eingelassenen Federstift (4).

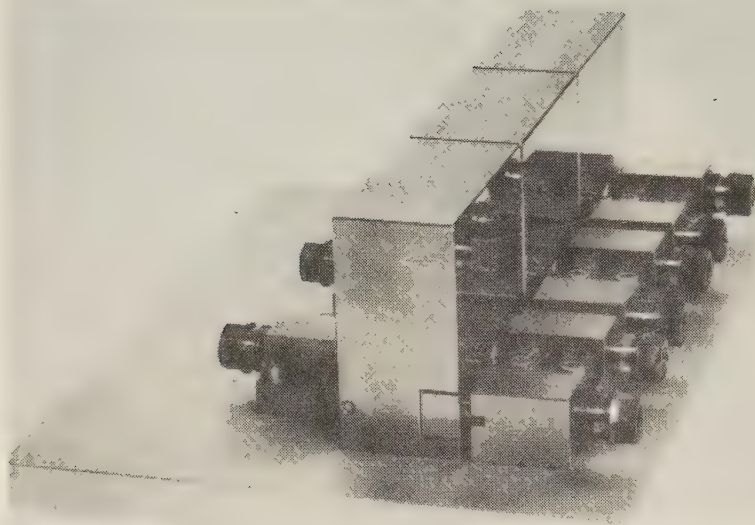


Abbildung 2.4: Justiervorrichtung für die Einzelspiegel

Zwischen zwei benachbarten Spiegelementen befindet sich ein Luftspalt von 0.2 mm. In Abb. 2.5 ist der fertig montierte Spiegel auf seiner Trägerschiene dargestellt.

2.4.2 Das Vakuumsystem des Spiegels

Der Gesamtspiegel befindet sich in einer ca. 2.5 m langen UHV-Kammer mit einem Querschnitt von 130×210 mm. Sie wird von einer Stützkonstruktion getragen, die auf einem Zwischenrahmen angebracht ist. Die Kammer ist an einem Ende fest eingespannt, das andere Ende ist zur Gewährleistung von thermischen Ausdehnungen beweglich gelagert. Die drei Justiersäulen ragen über drei Öffnungen in der Unterseite in die Kammer hinein. Die Justierbewegungen werden über drei Faltenbälge, die die Justiersäulen umgeben, mechanisch von der Kammer entkoppelt. Die Verwendung der schon zuvor erwähnten Differentialgewinde für die Höhenverstellung der Justiersäulen macht eine Abstützung der Faltenbälge gegen auftretende Vakuumkräfte überflüssig. In Abb. 2.2 ist die Vakuumkammer mit den drei darüber befindlichen Getterpumpen oberhalb der Bildmitte zu sehen. Da sich wegen des hohen Gewichts von ca. 220 K_g der Einbau des Spiegels in die Kammer äußerst schwierig gestaltet, wurden diverse Hilfsvorrichtungen konzipiert. Zum Einbau in die Vakuumkammer wird die gesamte Spiegeleinheit (s. Abb. 2.5) auf einer Transportschiene, in die in kurzen Abständen zylindrische Walzen zur Verringerung der Reibung eingelassen sind, in die Kammer geschoben. Mit seitlich angebrachten Hubvorrichtungen, die mit ihren Armen über seitliche Öffnungen in der Kammer unter die Trägerschiene greifen, kann die Spiegelschiene zum Herausziehen der Transportschiene hydraulisch angehoben und anschließend auf die drei Justiersäulen abgesenkt werden.

Die Spiegelkammer wird von einem separaten Pumpstand evakuiert; der Enddruck wird mit drei über der Kammer angeordneten Ionengetterpumpen erreicht. Nach dem vakuumdichten

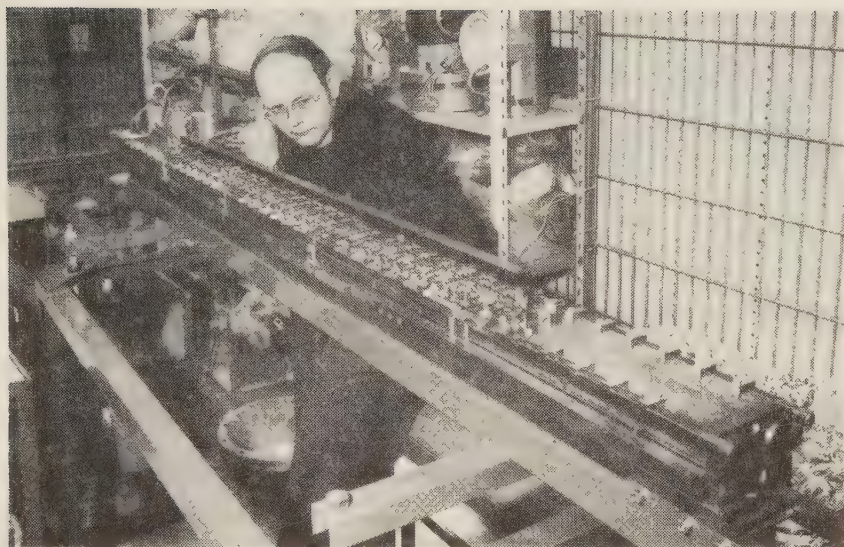


Abbildung 2.5: Der fertig montierte Polygonspiegel auf einem Transportwagen vor dem Einbau in die Vakuumkammer. Dargestellt sind die 2 Meter lange Spiegelschiene mit den 5 Justierplatten und den darauf befindlichen Spiegeln.

Verschließen der Kammer wurde nach erstmaligem Abpumpen und 36-stündigem Ausheizen auf 300°C ein Druck von 2×10^{-9} Torr erreicht.

2.5 Justierung des Spiegels

Aus organisatorischen Gründen konnte das Experiment nicht, wie vorgesehen, im HASYLAB am Strahl G2 aufgebaut werden. Als Ersatzstandort wurde der Röntgenteststand am Strahlfächer C zur Verfügung gestellt. Die völlig anderen geometrischen Verhältnisse mußten bei der Justierung des Spiegels entsprechend berücksichtigt werden. Der Abstand zwischen dem Quellpunkt der Synchrotronstrahlung und dem Spiegel vergrößerte sich von bisher 14 Metern am Fächer G auf 34 Meter während sich die horizontale Strahldivergenz von 4.0 auf 1.3 mrad verringerte. Da der mittlere Einfallswinkel von 2° beibehalten werden mußte, reduzierte sich die Anzahl der Spiegelemente von 40 auf 28.

Die Justierung des Spiegels basiert auf Rechnungen, aus denen die Eckpunktskoordinaten der einzelnen Planspiegel und die Lage der beiden Brennpunkte der an die geänderte Geometrie angepaßten Fokussierungsellipse in zwei verschiedenen Koordinatensystemen ermittelt wurden. Zur Veranschaulichung der Geometrie zeigt Abb. 2.6 schematisch die Fokussierungsellipse mit den beiden Brennpunkten f_1 und f_2 und den Spiegel als Ausschnitt dieser Ellipse. Die Spiegelmitte ist durch S_M gekennzeichnet. Weiterhin sind der Strahlverlauf f_1 - Spiegel - f_2 sowie die Tangente an die Spiegelmitte angedeutet. Der Schnittpunkt der Verlängerung der Tangente an die Spiegelmitte mit der Verbindungsachse der beiden Brennpunkte ist mit H gekennzeichnet. Im 'Eigensystem' des Spiegels stellt die Spiegelmitte S_M den Ursprung

und die Tangente an die Spiegelmitte die x-Achse dar. Im sog. 'Quellpunktsystem' liegt der Koordinatenursprung im Ellipsenbrennpunkt f_2 , der dem Quellpunkt der Synchrotronstrahlung am Fächer C entspricht. Die x-Achse dieses Koordinatensystems entspricht der Verbindungsachse der Brennpunkte f_1 und f_2 .

Die Justierung des Spiegels erfolgte in der DORIS-Experimentierhalle, da nur dort hinrei-

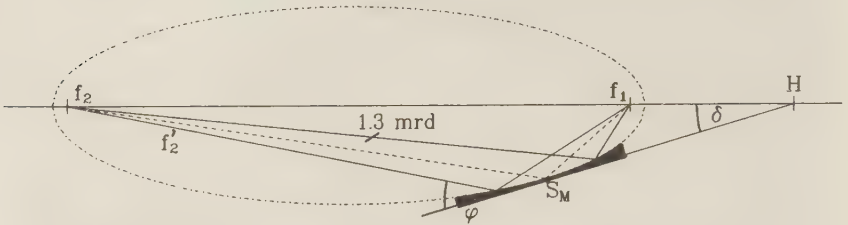


Abbildung 2.6: Die geometrische Lage des Spiegels zu seinen Brennpunkten

chend große Entfernungen, wie sie zwischen den beiden Brennpunkten des Spiegels benötigt wurden, realisiert werden können. Zu den nachfolgend beschriebenen Justierarbeiten gehören die Horizontierung der Spiegelschiene, die Vermessung der geometrischen Orte f_1 , f_2 und S_M , die Montage der Planspiegel und die Justierung der Spiegelkrümmung anhand der zuvor berechneten Koordinaten.

2.5.1 Horizontierung der Spiegelschiene

Für die Horizontierung der Spiegelschiene wurde die Spiegelkammer vom Untergestell entfernt und die Trägerschiene zusammen mit den 5 Justierplatten auf die frei zugänglichen Justiersäulen gesetzt. In einem Abstand von ca. 2 Metern wurde seitlich neben dem Spiegel ein Nivelliergerät aufgebaut, mit dem die Längs- und Querneigung der gesamten Einheit, bestehend aus der Trägerschiene und den 5 Grundplatten durch Anpeilen eines Meßmaßstabs gemessen werden konnte. Zunächst wurde die Trägerschiene durch Höhenverstellung der Justiersäulen unter fortlaufender Kontrolle durch das Nivelliergerät in Längs- und Querrichtung horizontiert. Die Höhenverstellung der dreipunktgelagerten Justierplatten erfolgte durch die auf der Unterseite der Trägerschiene angebrachten Justierschrauben (3 für jede Justierplatte), wobei die Längs- und Querneigung jeweils am Anfang und Ende jeder einzelnen Platte mit dem Nivelliergerät kontrolliert wurde. Die maximale Abweichung der Oberflächen aller 5 Justierplatten beträgt in Längs- und Quer-Richtung nicht mehr als ± 0.03 mm.

2.5.2 Vermessung der Brennpunkte

Als nächstes erfolgte die Vermessung der beiden Brennpunkte. Aus Platzgründen war es nicht möglich, beide Brennpunkte f_1 und f_2 gleichzeitig zu realisieren. Daher wurde in einer Entfernung von 30 Metern von der Spiegelmitte S_M ein Hilfspunkt f_2' auf der Achse S_M - f_2 berechnet und vermessen (s. Abb. 2.6). Von einem willkürlich gewählten Standort neben dem Spiegel wurde mit einem Theodoliten die Lage der Bezugskante der Trägerschiene - diese entspricht der Tangenten an die Spiegelmitte - durch Winkelmessungen festgelegt. In einem Abstand

von 268 mm zur Bezugskante der Spiegelschiene wurde eine Parallele zur Spiegelschiene am Boden angerissen und die Position der Spiegelmitte auf dieser Achse festgelegt. Der Brennpunkt f_1 , der dem späteren Probenpunkt entspricht, wurde gemäß der theoretisch ermittelten Koordinaten bzgl. der Spiegelmitte abgesteckt. Der Hilfsmeßpunkt f_2' , an dem eine Zieltafel mit Fadenkreuz aufgebaut werden sollte, wurde auf gleiche Weise bzgl. der Parallelen zum Spiegel bestimmt. Weiterhin wurden die Achsen f_1 -Spiegelmitte und Spiegelmitte- f_2' mit einem Theodoliten vermessen und durch Anrisse auf dem Hallenboden gekennzeichnet. Schließlich wurde die horizontale und vertikale Lage von Anfangs- Mittel- und Endpunkt der Trägerschiene durch Markierungen am Untergestell für die spätere Justierung am Meßplatz kenntlich gemacht.

2.5.3 Montage der Einzelspiegel

Als Vorbereitung für die Montage der Einzelspiegel wurde zunächst die Mitte der Trägerschiene relativ zu den beiden Stirnseiten unter Verwendung eines für diesen Zweck gefertigten Meßmaßstabs von exakt einem Meter Länge bestimmt. Anschließend wurde mit einem Justierlineal, in dem sich an zwei definierten Positionen Anschlagkuppen befanden, auf die Platten gelegt und mit Hilfe von 2 Endmaßen in genauen Abstand zur Bezugskante der Trägerschiene gebracht. Diese Position des Justierlineals entspricht der Sekante zwischen Spiegelanfang bzw. Spiegelende und der Spiegelmitte. Die einzelnen Spiegel wurden mit ihrer Rückseite auf Anschlag gegen das Justierlineal ausgerichtet. Anschließend wurden die jeweils vorderen Justierklötzchen vor jedem einzelnen Spiegel aufgebaut und auf den Platten montiert. Damit wurde sichergestellt, daß der erforderliche Justierweg für die Spiegel aus dieser Sekanten-Position bis zur vorausberechneten Position kleiner als der verfügbare Hub (0,5 mm) der Justierschrauben ist.

2.5.4 Justierung der Spiegelkrümmung

Die endgültige Justierung der Spiegel erfolgte unter Zuhilfenahme eines Lasertheodoliten. Dieser wurde in dem dem Spiegel benachbarten Brennpunkt f_1 der Fokussierungsellipse, dem späteren Probenpunkt aufgestellt, während die Zieltafel über dem Anriß des Hilfsmeßpunkts f_2' ausgerichtet wurde.

Der aufgeweitete Strahl des Lasertheodoliten wurde durch die integrierte Optik auf die Zielmarke fokussiert. Der Winkel zwischen Tangentenachse und der Laserstrahlachse wurde jeweils für jeden Spiegel neu auf den theoretisch berechneten Winkel eingestellt. Ausgehend von der Spiegelmitte wurden nacheinander die Spiegel aufgebaut und mit den Differentialgewindeeinheiten auf der Spiegelvorderseite so ausgerichtet, daß der am Spiegel reflektierte Laserstrahl des Theodoliten mittig im Fadenkreuz der Zielmarke erschien. Die Breite des Laserstrahls an diesem Punkt lag bei ca. 8 mm, sodaß die Mitte auf $\pm 0,5$ mm genau festgelegt werden konnte. Gleichzeitig wurde mit einer eigens für diesen Zweck entwickelten Meßvorrichtung die Abstandsänderungen der Spiegelvorderfläche relativ zur Bezugskante der Spiegelträgerschiene mit einer Meßuhr (1 Teilstrich $\pm 0,01$ mm) gemessen und mit den im 'Eigensystem' des Spiegels berechneten Eckpunktskoordinaten verglichen. Die Genauigkeit dieser Messung wird auf ca. 0,01 mm geschätzt. Als besonders kritisch erwies sich die Justierung im Bereich der Spiegelmitte, da dort die Abweichung der Spiegel von der Tangenten minimal wird.

Kapitel 3

Testmessungen zur Überprüfung des Spiegels

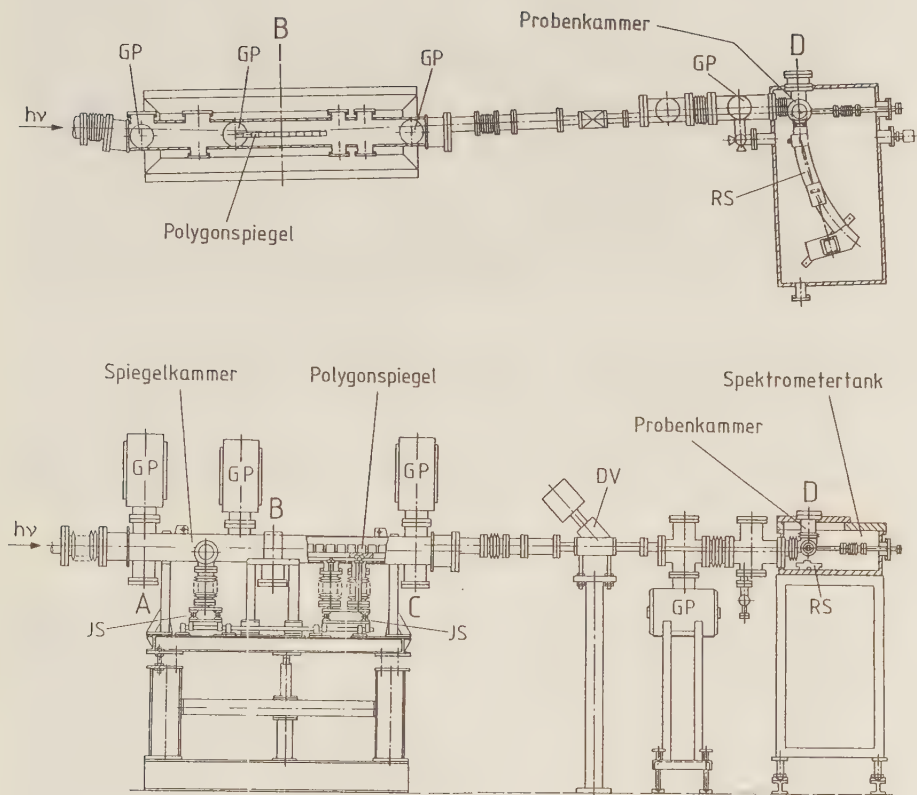
In diesem Kapitel wird nach einer kurzen Beschreibung der Aufbau- und Justierarbeiten für Spiegel und Spektrometer am HASYLAB-Meßplatz auf Testmessungen eingegangen, aus denen Rückschlüsse auf die Leistungsfähigkeit des neu entwickelten Fokussierspiegels gezogen werden können. Diese Testmessungen umfassen sowohl eine qualitative und quantitative Überprüfung der Spiegeljustierung als auch die Messung der Reflektivität einzelner Planspiegel.

3.1 Aufbau und Justierung von Spiegel und Spektrometer

Zu den nachfolgend beschriebenen Arbeiten zur Aufstellung und Justierung des Spiegels und des Spektrometers gehören die Vermessung der Strahlage im Bereich des Meßplatzes, die Ausrichtung von Spiegel und Spektrometer relativ zum Synchrotronstrahl und der Aufbau der erforderlichen Strahlführung zwischen beiden Komponenten.

Die horizontale Lage des direkten Synchrotronstrahls wurde anhand der Flanschmitte des letzten zur allgemeinen Strahlführung von HASYLAB gehörenden Flansches und einer Strahlaufnahme in ca. 8 Meter Entfernung von diesem Flansch mit einem Theodoliten vermessen und als Anriß am Boden gekennzeichnet. Da der Quellpunkt der Synchrotronstrahlung vermessungstechnisch nicht zugänglich ist, wurde die Spiegelmitte, deren Abstand zum Quellpunkt mit 36,2 Metern vorgegeben ist, bzgl. eines Hilfsmeßpunkts festgelegt und ebenfalls durch einen Anriß am Boden markiert. Von diesem Punkt aus wurde unter 4° relativ zum direkten Strahl die Achse des reflektierten Strahls ebenfalls mit einem Theodoliten vermessen und als Anriß am Boden kenntlich gemacht. Ferner wurde eine Parallele zum reflektierten Strahl im Abstand von 150 mm festgelegt, der dem Abstand zwischen der Probe und der Außenwand des Spektrometertanks entspricht. Bezogen auf die Spiegelmitte wurde in einem Abstand von 4009 mm die Lage des Probenpunktes auf dieser Achse definiert.

Zwei Stahlplatten mit Justiervorrichtung die als Basis zur Ausrichtung des Spiegelgestells dienten, wurden am Boden verschraubt. Die Justierung des Spiegeluntergestells wurde mit einem Theodoliten anhand der am Boden angerissenen Markierungen für den Strahlverlauf und der bei der optischen Vorjustierung am Gestell angebrachten Kennzeichnung der Spiegelage mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 0,5$ mm durchgeführt. Der Spektrometertank wurde



Abstände: $\overline{AC}$: 2m
 $\overline{BD}$: 4m

DV: Durchgangsventil
 JS: Justierschlitten

RS: Rowlandschiene
 GP: Getterpumpe

Abbildung 3.1: Spiegel, Spektrometer und die dazwischen liegenden Strahlführungskomponenten in einer schematischen Darstellung (Draufsicht (oben) und Seitenansicht (unten)).

an der vorgesehenen Stelle durch Ausloten der Tankwand auf die am Boden gekennzeichnete Parallele zur Achse des reflektierten Strahls mit einer Genauigkeit von ca. ± 1 mm positioniert.

Nach Abschluß der Justierarbeiten am Meßplatz erfolgte der Aufbau der zur Strahlführung zwischen Spiegel und Spektrometer erforderlichen Vakuumkomponenten. Abb. 3.1 zeigt den Gesamtaufbau von Spiegel und Spektrometer am Synchrotronstrahl. An die Spiegelkammer, die über einen Faltenbalg an die Beamline von HASYLAB angekoppelt ist, schließt sich spektrometerseitig, ebenfalls über einen Faltenbalg entkoppelt, eine Strahlblende an. Diese soll bei Bedarf die vom Spiegel reflektierte Strahldimension eingrenzen. Ein pneumatisch gesteuertes NW-63 Durchgangsventil soll verhindern, daß die Spiegelkammer bei Druckabfall im Spektrometertank mitbelüftet wird. Zur Aufrechterhaltung des erforderlichen Ultrahochvakuums ist unmittelbar vor der Probenkammer unterhalb eines NW-150-Kreuzstücks eine 500 ltr-Ionengetterpumpe angebracht. Nach 36-stündigem Ausheizen des gesamten UHV-Bereichs bei einer Temperatur von 300°C wurde ein Enddruck von 1×10^{-9} Torr in der Spiegelkammer und von 1×10^{-8} Torr in der Probenkammer erreicht.

3.2 Lagekontrolle des reflektierten Strahls

In den nächsten zwei Abschnitten wird die Lagekontrolle des reflektierten Synchrotronstrahls am Probenort eingehend behandelt. Anhand einer ersten qualitativen Überprüfung sollte entschieden werden, ob eine Korrektur der Position des Spiegels bzgl. des Strahls erforderlich ist. Die Ergebnisse der im zweiten Abschnitt beschriebenen quantitativen Überprüfung erlauben eine Beurteilung der optischen Vorjustierung der Planspiegel.

3.2.1 Qualitative Überprüfung

Um die Lage des reflektierten Strahls am Ort der Probe feststellen zu können, wurde ein Probenhalter mit einer fluoreszierenden Substanz beschichtet und dessen Mitte markiert. Auftreffpunkt und Strahldimension des vom Spiegel reflektierten Synchrotronstrahls wurden über ein Sichtfenster mit einer Fernsehkamera beobachtet. Beim erstmaligen Öffnen des Beamshutters erschien der reflektierte Strahl im Rahmen der Beobachtungsgenauigkeit mützig zu der auf dem Probenhalter angebrachten Markierung, so daß auf eine Nachjustierung des Spiegels verzichtet werden konnte. Ein zweiter Probenhalter wurde mit Leitsilber beschichtet und für mehrere Stunden im reflektierten Synchrotronstrahl belichtet. Abb. 3.2 zeigt diesen Probenhalter mit den charakteristischen Einbrennspuren. Deutlich sichtbar sind drei Streifen mit einheitlicher Breite von etwa 4 mm, die sich jedoch in ihrer Schwärzung stark unterscheiden. Der mittlere Streifen in Abb. 3.2 ist am stärksten verfärbt, während oberhalb und unterhalb der zentralen Einbrennspur jeweils ein wesentlich hellerer Streifen erkennbar ist. Dabei liegt die obere Einbrennspur weiter entfernt von der Mitte des Probenhalters als die untere.

Aus dieser ersten qualitativen Überprüfung wird bereits deutlich, daß der größte Teil aller Einzelspiegel bzgl. der Krümmung des Gesamtspiegels korrekt ausgerichtet ist und somit zum 'Fokus' beiträgt. Der gesamte Spiegel befindet sich relativ zur Strahlgeometrie des Meßplatzes in seiner Sollposition, da die maximale Intensität mützig zum Probenhalter beobachtet wird. Zu den schwach verfärbten Streifen oberhalb und unterhalb der zentralen Einbrennspur auf dem Probenhalter tragen offenbar einzelne Spiegel bei, die von ihrer vorgegebenen Position abweichen.

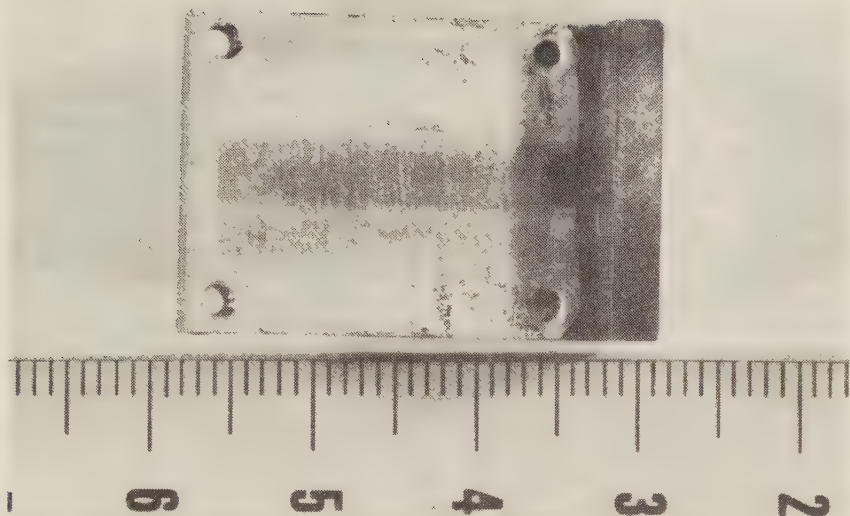


Abbildung 3.2: Einbrennspuren des direkten Strahls auf einem mit Leitsilber beschichteten Probenhalter. Der Probenhalter ist in dieser Abbildung gegenüber seiner Einbaulage um 90° gedreht dargestellt.

3.2.2 Quantitative Überprüfung

Zur quantitativen Bestimmung der Position und der Ausdehnung des Brennflecks auf der Probenoberfläche wurde eine Graphitprobe auf dem Probenkopf des Manipulators befestigt. Der Winkel zwischen der Oberfläche und der Emissionsrichtung der Graphitprobe wurde auf 42° eingestellt, so daß die Probenoberfläche parallel zu der mit 'x' und senkrecht zu der mit 'y' bezeichneten Achse des Manipulators lag. Die Meßanordnung ist in Abb. 3.3 skizziert. Der Detektor des Rowlandspektrometers wurde in die Position gebracht, die dem Maximum der Kohlenstoff K-Bande entspricht. Anschließend wurde die C K-Emission der Graphitprobe in Abhängigkeit von der Probenposition längs der y-Achse des Manipulators gemessen, wobei die Probe jeweils 1/10 mm-weise verschoben wurde. Nach den im Anhang dargestellten Rechnungen wird vom Spektrometer in dieser Anordnung durch den Eintrittspalt nur die Fluoreszenzstrahlung erfaßt, die in einem Ausschnitt der Probe von 2.3 mm Breite angeregt wird. Die Projektion dieser Probenbreite senkrecht zur Richtung des reflektierten Synchrotronstrahls beträgt 1.7 mm. Abb. 3.3 zeigt drei längs der y-Achse des Manipulators unterschiedliche Probenpositionen, die mit (a), (b) und (c) gekennzeichnet sind. Durch die Verschiebung der Probe in y-Richtung, ausgehend von Position (a) über (b) nach (c), wird ein 1.7 mm breites 'Fenster' senkrecht zur Synchrotronstrahlrichtung bewegt.

Man erhält jedoch nur dann eine genaue Aussage über das horizontale Strahlprofil, wenn sichergestellt ist, daß die als 'Sonde' benutzte Probe homogen und mit ihrer Oberfläche genau parallel zur x-Achse des Manipulators ausgerichtet ist. Diese Bedingung ist offensichtlich erfüllt, da die Intensität in Abhängigkeit von der Position der Probe längs der x-Achse des Manipulators konstant war, wie Abb. 3.4 zeigt. Da diese Messung nur zur Überprüfung

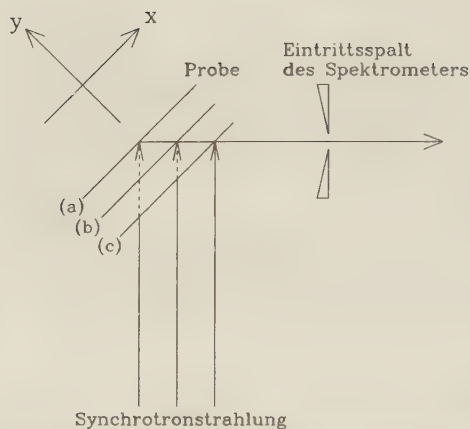


Abbildung 3.3: Meßanordnung zur Ermittlung des horizontalen Strahlprofils (Erläuterungen s. Text).

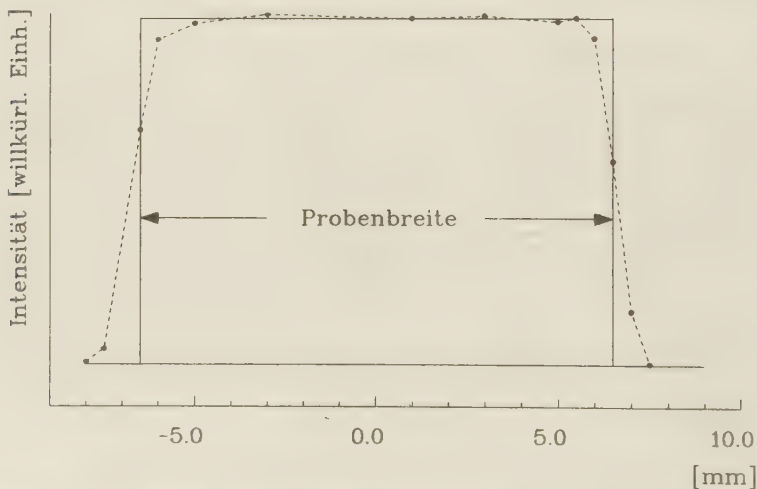


Abbildung 3.4: Intensität im Maximum der C K-Emissionsbande bei Verschiebung der Probe längs der x-Achse des Manipulators (s. Abb. 3.3). Die gemessene Intensität ist über den gesamten Probenbereich konstant.

der Probenjustierung durchgeführt wurde, soll nicht näher auf diese Abbildung eingegangen werden. In Abb. 3.5 ist die im Maximum der C K-Emissionsbande in Abhängigkeit der Probenposition längs der y-Richtung des Manipulators dargestellt (Meßpunkte). Die Abszisse gibt die Koordinaten senkrecht zur Richtung des Synchrotronstrahls am Ort der Probe wieder. Der Nullpunkt entspricht der Probenmitte. Auf der Ordinate ist die gemessene Intensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

Die gemessene Kurve besitzt drei Maxima. Das Hauptmaximum, das symmetrisch zum Nullpunkt liegt, wird rechts und links von je einem Nebenmaximum begleitet. Das linke Nebenmaximum schließt sich unmittelbar an das Hauptmaximum an, während das rechte weiter entfernt ist. Bei optimaler Justierung aller Einzelspiegel hätte man bzgl. des Nullpunkts nur einen zentralen Peak erwartet. Die beiden Nebenmaxima rühren also von Einzelspiegeln her, die von ihrer optimalen Position abweichen. Sie sind damit vergleichbar mit den schwach verfärbten Bereichen im oberen und unteren Teil des in Abb. 3.2 dargestellten Probenhalters.

Die genauere Auswertung der experimentellen Daten läßt darüberhinaus eine quantitative Analyse der Justierung zu. Zur Ermittlung der Intensitätsanteile der drei Peaks wurde der Verlauf der Meßkurve mit einer Theoriefunktion gefittet, die in guter Näherung als Überlagerung aus drei Gauß-Verteilungen angesetzt werden kann. Diese Theoriefunktion ist in Abb. 3.5 gestrichelt dargestellt und gibt den gemessenen Intensitätsverlauf sehr gut wieder. Aus dem Verhältnis der Flächen der einzelnen zur Theoriefunktion beitragenden Gaußkurven zur Gesamtfläche lassen sich die Intensitätsanteile der drei Maxima bestimmen. Auf das Hauptmaximum entfallen über eine Breite von 4.2 mm 71 % der Gesamtintensität, während für die beiden Nebenmaxima Anteile von 12 % (rechts) und 17 % (links) ermittelt wurden.

3.2.3 Analyse der Abstandsmessungen

Eine weitere Information über die Qualität der Justierung der Einzelspiegel läßt sich aus den Abstandsmessungen relativ zur Bezugskanten der Spiegelschiene (s. Abschnitt 2.5.4) ableiten. Aus diesen Abstandswerten wurden die Koordinaten der Einzelspiegel im Quellpunktsystem bestimmt, mit denen der Strahlverlauf zwischen Quellpunkt, Spiegel und Probenort berechnet und damit der Beitrag eines jeden Einzelspiegels zur Gesamtintensität am Probenort theoretisch ermittelt werden konnte. Diese berechnete Verteilung ist in Abhängigkeit von den Ortskoordinaten senkrecht zur Synchrotronstrahlungsrichtung ebenfalls in Abb. 3.5 dargestellt. Die Intensitätsbeiträge aller 28 Einzelspiegel sind nacheinander von unten nach oben durch waagerechte Striche gekennzeichnet. Die Reihenfolge von unten nach oben entspricht einer Blickrichtung vom Quellpunkt auf die Probe. Die Lage der einzelnen Beiträge bzgl. des Nullpunkts auf der Abszisse stellt ein Maß für die Abweichung der tatsächlichen Spiegelposition von ihrem Sollwert dar. Ein Vergleich mit der gemessenen Intensitätsverteilung erlaubt, zumindest die Spiegel zu identifizieren, die erheblich von ihrer Sollposition abweichen. Danach sind für das linke Nebenmaximum 4 und für das rechte 3 Spiegel verantwortlich. Die jeweiligen Einzelbeiträge wurden anschließend längs der x-Achse aufsummiert. Das in Abb. 3.5 dargestellte Histogramm gibt die auf Grund der Abstandsmessungen berechnete Intensitätsverteilung am Ort der Probe an. Zwischen dieser berechneten und der gemessenen Intensitätsverteilung ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

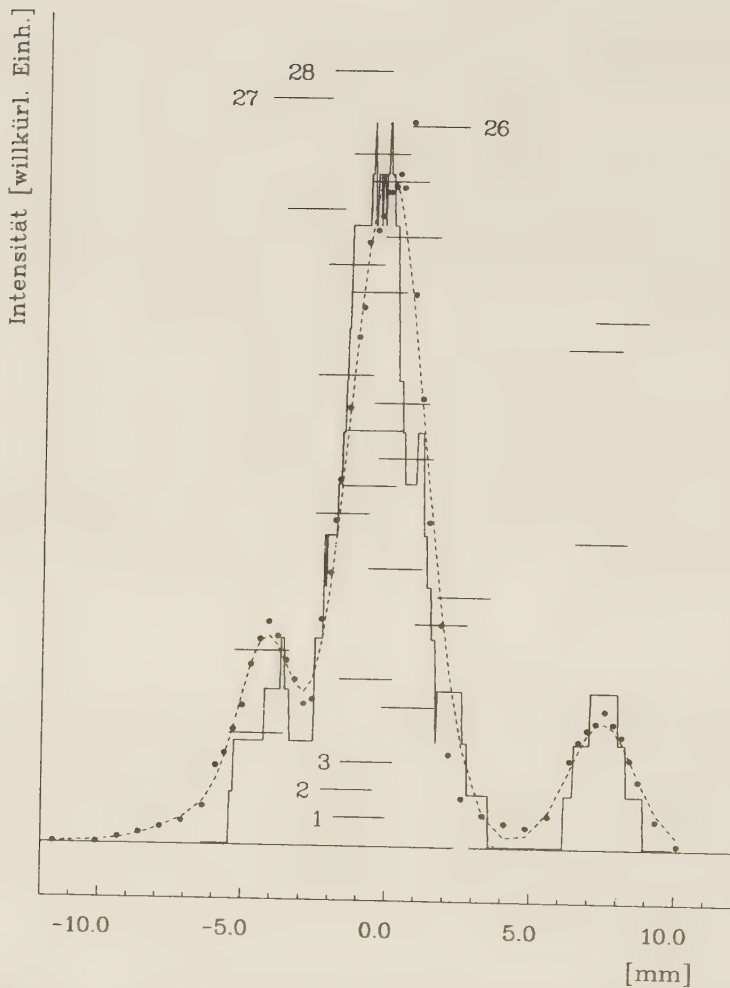


Abbildung 3.5: Intensität im Maximum der C K-Emissionsbande in Abhängigkeit von der Probenposition (Punkte); die gestrichelte Kurve stellt das Ergebnis einer Anpassungsrechnung dar. Die aus Justierdaten berechnete Lage der Beiträge aller 28 Einzelspiegel zum Fokus am Probenort ist durch waagerechte Striche gekennzeichnet. Das Histogramm ergibt sich durch Summation aller Einzelbeiträge.

3.2.4 Die Reflektivität der Spiegel

Um Aussagen über die Oberflächenqualität der verwendeten Spiegel zu erhalten, wurden zwei Spiegelemente, die während der Meßzeit '85 für 4 Monate im Einsatz waren und zwei unbenutzte Spiegel am MPI für extraterrestrische Physik in München untersucht. Gemessen wurde die Reflektivität der Spiegel bzgl. C K- und Cu L-Strahlung bei Einfallswinkeln von 1.7° , 2° und 2.2° . Von den benutzten Spiegeln war Spiegel (a) dem Quellpunkt der Synchrotronstrahlung am nächsten, während der mit (b) bezeichnete Spiegel am weitesten vom Quellpunkt entfernt war. Die beiden unbenutzten Spiegel, die willkürlich aus den noch vorhandenen Reservespiegeln ausgewählt wurden, werden nachfolgend als (c) und (d) bezeichnet. Die gemessenen Reflektivitäten sind zusammen mit den Untersuchungsparametern Einfallswinkel und Wellenlänge der reflektierten Strahlung in Tab. 3.1 aufgelistet. Die Spiegel (c)

Tabelle 3.1:
Reflektivität der Spiegel

Spiegel (a)				Spiegel (b)			
λ	1.7°	2.0°	2.2°	λ	1.7°	2.0°	2.2°
44.8 Å	67.2%	62.8%	59.1%	44.8 Å	64.0%	57.7%	54.5%
13.3 Å	40.9%	24.6%	13.1%	13.3 Å	18.7%	11.9%	7.4%

Spiegel (c)				Spiegel (d)			
λ	1.7°	2.0°	2.2°	λ	1.7°	2.0°	2.2°
44.8 Å	75.9%	72.8%	69.5%	44.8 Å	76.3%	70.6%	67.6%
13.3 Å	23.5%	10.0%	9.2%	13.3 Å	17.9%	11.2%	10.7%

und (d) zeigen eine etwa gleich große Reflektivität von ca. 72 % - 73 % bei Reflexion der Kohlenstoff K-Strahlung, gemittelt für Einfallswinkel zwischen 1.7° und 2.2° .

Die Reflektivität für Cu L $_{\alpha}$ -Strahlung ist für alle Spiegel deutlich geringer, da oberhalb 700 eV im Bereich der L-Kanten von Cu bzw. Ni bereits starke Absorption einsetzt.

Die größere Reflektivität des Spiegels (a) im Vergleich zu allen übrigen für Cu L-Strahlung ist vermutlich durch Dickeneffekte der Kanigenschicht zu erklären. Spiegel (a) besitzt offenbar eine dickere Kanigen-Schicht, an der die Cu L-Strahlung noch reflektiert wird, während sie bei allen übrigen Spiegeln (b) - (d) die Oberflächenbeschichtung durchdringt und im Grundmaterial (CuCrZr) zum Teil absorbiert wird.

Die Reflektivität der zwei Spiegel (a) und (b), die dem direkten Synchrotronstrahl ausgesetzt waren, zeigen eine deutliche Abnahme der Reflektivität gegenüber den unbenutzten Spiegeln um etwa 15 % für C K-Strahlung. Als Ursache wird eine Kohlenstoff-Kontamination angenommen, die sich im Laufe der 4 monatigen Meßzeit aufgebaut hat. Für Cu L-Strahlung konnten keine Veränderungen festgestellt werden.

Zusammenfassend kann von einer mittleren Reflektivität der Spiegel von etwa 67 ± 2 % (gemittelt über Einfallswinkel zwischen 1.7° und 2.2°) bzgl. Kohlenstoff K-Strahlung ausgegangen werden.

3.2.5 Abschätzung des Intensitätsgewinns

Abschließend soll eine Abschätzung der mit dem Fokussierspiegel erreichten Intensitätssteigerung durchgeführt werden, die auf den in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Untersuchungsergebnissen basiert. Wie im Anhang anhand geometrischer Überlegungen gezeigt wird, beträgt die effektiv nutzbare Strahlbreite für einen Abnahmewinkel von 20° 4.2 mm und für 80° nur noch 0.3 mm. Die horizontale Strahlausdehnung bei 1.3 mrad am Ort der Probe in 40 m Entfernung vom Quellpunkt der Synchrotronstrahlung beträgt ohne Verwendung des Spiegels 52 mm, d.h. von der gesamten Strahlbreite würde bei 20° nur ein Anteil von 8 %, bei 80° von nur 0.6 % genutzt. Abgesehen davon, daß insgesamt 8 Planspiegelemente nicht exakt in ihrer Sollposition standen, enthält der Hauptfokus auf einer Breite von ca. 4 mm die gesamte Intensität. Damit wird bei einem Abnahmewinkel von 20° gerade der Bereich der Probe ausgeleuchtet, der auf Grund der Rowlandgeometrie vom Gitter erfaßt werden kann. Bei einem Abnahmewinkel von 80° werden noch 7.3 % der Synchrotronstrahlung ausgenutzt. Unter Einbeziehung der am MPI für extraterrestrische Physik in München gemessenen Reflektivität von ca. 67 % im Mittel ergibt sich im Vergleich zu den Bedingungen ohne Spiegel eine ca. 8-fache Intensitätssteigerung sowohl bei 20° als auch bei 80° .

Einen erheblichen Vorteil bietet der Spiegel bzgl. der Unterdrückung hochenergetischer Streustrahlung. Während bei einem Testaufbau des Spektrometers ohne Spiegel der Streuuntergrund bei der Untersuchung der Kohlenstoff K-Emission derart stark war, daß kein verwertbares Ergebnis erzielt werden konnte, wurde durch den Spiegel die hochenergetische Komponente der Synchrotronstrahlung vollständig unterdrückt, so daß ohne nennenswerten Abschirmungsmaßnahmen im Spektrometer Spektren mit einem Peak zu Untergrundverhältnis von 12 zu 1 aufgenommen werden konnten.

3.2.6 Intensitätsvergleich mit früheren Messungen

Aus den von Tegeler[11] gezeigten Originalspektren von Benzol läßt sich eine Zählrate von ca. 700 Impulsen, bezogen auf 2000 mAs, im Maximum der C K-Bande entnehmen. Bei einem Strahlstrom von damals 160 mA entspricht dies einer Meßzeit von 12.5 Sekunden pro Meßpunkt. Die hier vorliegenden Kohlenstoff K-Emissionsbanden von Graphit wurden bei einem mittleren Strahlstrom von ca. 33 mA aufgenommen. Die im Maximum der Bande gemessene Zählrate betrug etwa 94 Impulse/sec. Tegeler hätte bei einem Strahlstrom von 33 mA etwa 61 Sekunden messen müssen, um die oben genannte Impulszahl von 700 zu erreichen. Die sich daraus ergebende Zählrate beträgt damit ca. 12 Impulse/sec und ist damit um einen Faktor 8 geringer.

Kapitel 4

Graphit-Einlagerungsverbindungen - Eigenschaften und Kristallstruktur

Dieses Kapitel soll einen Überblick geben über Eigenschaften und Struktur-Details sowohl des reinen Graphits als auch der Graphit-Einlagerungsverbindungen, soweit dies für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel von Bedeutung ist. Dabei werden nach einer zusammenfassenden Beschreibung der Struktur des reinen Graphits einige grundlegende Begriffe definiert, die für das Verständnis der Graphit-Einlagerungsverbindungen von Bedeutung sind. Im Anschluß an einen weiteren Abschnitt, der die Synthese beschreibt, wird die Struktur dieser Interkalationsverbindungen eingehend behandelt.

4.1 Der reine Graphit

Graphit ist ein typischer Schichtkristall, bei dem die Kohlenstoffatome innerhalb einer Schichtebene (kristallographische *ab*-Ebene) ein regelmäßiges hexagonales Netzwerk bilden. Die Wechselwirkung dieser Schichten in *c*-Richtung ist im wesentlichen van der Waals'scher Natur und daher nur schwach. Innerhalb der Schichtebenen wird zwischen den Kohlenstoffatomen durch die Wechselwirkung von σ -Orbitalen eine starke kovalente Bindung vermittelt.

Als Ausgangsmaterial für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen wurden Naturgraphit und 'hochorientierter pyrolytischer' Graphit verwendet, der in Anlehnung an die englischsprachige Literatur auch als Highly Oriented Pyrolytic Graphite oder in Kurzform mit HOPG bezeichnet wird. Auf weitere Erscheinungsformen des Graphits wie Kish Graphit oder Kohlenstoff-Fasern soll hier nicht näher eingegangen werden. HOPG ist ein synthetischer Graphit, der in großen Flächenabmessungen (einige cm^2) erhältlich ist. Demgegenüber weist Naturgraphit im Durchschnitt Flächengrößen von ca. 1 mm^2 und Dicken von ca. 0.03 mm auf.

In Graphit beträgt der Abstand nächster Nachbaratome innerhalb der Schichtebenen $1.42 \text{ \AA}$. Die Schichten, deren Abstand zueinander $3.35 \text{ \AA}$ beträgt, sind gegeneinander basisparallel um jeweils eine Bindungslänge verschoben, was bei der hexagonalen Modifikation (Raumgruppe $P6_3/mmc$), die in erster Linie vorkommt, zu einer Stapelfolge der Form ABABA... führt. Im Naturgraphit können Beimischungen der metastabilen rhomboedrischen Modifikation (Raumgruppe $R32/m$, Stapelfolge ABCABC...) bis zu 30 % vorkommen[17]. Die hexagonale Elementarzelle des Graphits besitzt in der Schichtebene eine Gitterkonstante von $a = 2.46 \text{ \AA}$. Senkrecht dazu entspricht die Länge des Gittervektors *c* dem doppelten Schichtabstand und damit $6.70 \text{ \AA}$. In der rhomboedrischen Form ist die Gitterkonstante in *c*-Richtung

10.05 Å.

Naturgraphit und HOPG weisen bzgl. der Kristallinität erhebliche Unterschiede auf. Flokengraphit besteht aus einer Vielzahl einkristalliner Bereiche, deren c-Achsen um einige Grad gegeneinander verkippt sind. Diese Verkipnungen werden einerseits durch Wachstumsbedingungen, andererseits durch mechanische Beanspruchung verursacht. Innerhalb der Schichtebene zeichnet sich der Naturgraphit durch annähernd exakte Orientierung der a-Achsen aus. In HOPG hingegen sind die a-Achsen innerhalb der Schichtebene beliebig orientiert, während die c-Achsen im allgemeinen recht gut geordnet sind. Vom Hersteller¹ werden Abweichungen von der idealen Orientierung der c-Achse zwischen 0.1° und 0.4° angegeben.

4.2 Graphit-Einlagerungsverbindungen

Graphit vermag auf Grund der schwachen Bindungsenergien senkrecht zu den Schichten durch Abstandsvergrößerung atomare oder auch molekulare Substanzen aufzunehmen. Solche Verbindungen sind als Graphit-Einlagerungsverbindungen - in der englisch-sprachigen Literatur als Graphite Intercalation Compounds oder kurz als GICs bezeichnet - bereits seit mehr als 100 Jahren bekannt. Sie wurden erstmals von Schaffhäutl[18] im Jahre 1841 durch die erhebliche c-Achsen Dilatation in Verbindung mit Schwefel- und Salpetersäure als Interkalat entdeckt. Fredenham und Cadenbach[19] gelang später die Einlagerung von Kalium in Graphit. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnten Schleede und Wellmann[20] 1932 diese Verbindungen eindeutig als Einlagerungsverbindungen klassifizieren. Lange Zeit blieben diese Graphitverbindungen ein Domäne der Chemie, die sich vorwiegend mit den Reaktionsmechanismen und der Darstellung immer neuer Substanzen beschäftigte. Das physikalische Interesse vor allem an der elektronischen Struktur der Interkalationsverbindungen stieg mit der Entdeckung außergewöhnlicher Leitfähigkeitseigenschaften von AsF_5 -Graphit durch Vogel[21] im Jahre 1977. Danach übersteigt die Leitfähigkeit von AsF_5 parallel zu den Schichten die Leitfähigkeit von metallischem Kupfer. Dieser 'Vogel'-Effekt konnte jedoch in der Folgezeit nicht reproduziert werden. Spätere Leitfähigkeitsmessungen führten zu Werten, die deutlich unter denen von Kupfer lagen. Inzwischen existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen, die einen umfassenden Überblick über die gesamte Bandbreite der Forschung auf diesem Sektor gibt. Besonders zu nennen sind die Arbeiten von M. S. Dresselhaus und G. Dresselhaus[22], Hérold[23] und Pflüger[24], sowie die Proceedings der Tagungen über Interkalationsverbindungen in La Napoule 1977 [25], Pont à Mousson 1983 [26], Bordeaux 1984 [27] und Tsukuba 1985 [28]. Eine Zusammenfassung der dort enthaltenen Information soll einen Überblick über den heutigen Kenntnisstand auf dem Gebiet der Einlagerungsverbindungen vermitteln.

4.2.1 Übersicht und Definitionen

Die Änderung der Leitfähigkeitseigenschaften der Einlagerungsverbindungen steht im Zusammenhang mit dem Phänomen, daß die Interkalationsreaktion stets mit einem mehr oder weniger starken charge-transfer zwischen dem Wirtgraphit und dem Interkalat verbunden ist. Je nach Bestreben des Interkalats, Elektronen vom Graphit aufzunehmen oder an ihn abzugeben, unterscheidet man die Einlagerungsverbindungen in Akzeptor- oder Donor-Verbindungen. Bei den Donor-Verbindungen besteht die eingelagerte Substanz ausnahmslos aus atomaren Spezies, während bei den Akzeptorverbindungen das Interkalat als chemische Verbindung

¹ Union Carbide

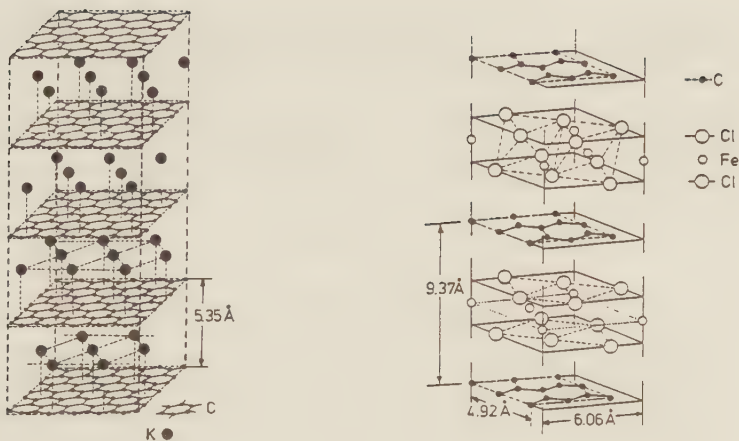


Abbildung 4.1: 3D-Struktur von Graphit-Kalium (links) und Eisenchlorid-Graphit (rechts)

vorliegt. Typische Vertreter der Donor-Verbindungen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie die Gruppe der seltenen Erden. Demgegenüber überdecken die Substanzen, die als Akzeptor in den Graphit eingelagert werden können, eine große Bandbreite der Chemie. Abb 4.1 zeigt jeweils einen typischen Vertreter der Donor- und Akzeptorverbindungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus dem Bereich der Donor-Graphitverbindungen Graphit-Kalium untersucht. Von den Akzeptorverbindungen wurden die Graphit-Metallhalogenide $FeCl_3$ -, $AlCl_3$ -, $SbCl_5$ -, SbF_5 -, $BiCl_3$ - sowie $InCl_3$ -Graphit ausgewählt.

Charakteristisch für Einlagerungsverbindungen des Graphits ist im Gegensatz zu Einlagerungsverbindungen anderer Wirtsmaterialien, wie z. B. die der Übergangsmetall-Dichalkogenide das Phänomen der Stufenbildung, das bisher noch nicht eindeutig geklärt werden konnte. Es gibt zwei konkurrierende Modellvorstellungen, die nachfolgend näher skizziert werden sollen. Es handelt sich dabei um das Modell 'unendlich ausgedehnter Interkalatschichten' von Rüdorff und Schulz[29] sowie um das 'Domänenmodell' von Daumas und Hérold[30]. Beiden Modellen zufolge werden bei den GICs die Zwischenräume zwischen den einzelnen Graphit-Ebenen periodisch mit dem Interkalat aufgefüllt. Die Periodizität wird durch den Stufenindex n beschrieben, der die Anzahl der zwischen zwei benachbarten Interkalatschichten befindlichen Graphitschichten angibt. Bei einer 'ersten Stufe', die eine gesättigte Verbindung darstellt, wechseln Graphit- und Interkalatebenen einander unmittelbar ab. Bei höheren Stufen (Stufenindex $n > 1$) liegen zwischen zwei benachbarten Interkalatschichten n Graphitschichten, wie Abb. 4.2 in einer schematischen Darstellung veranschaulicht.

Das Stufenmodell von Rüdorff und Schulz[29] impliziert, daß alle Zwischenräume in einer makroskopischen Graphitprobe gleichmäßig mit dem Interkalat aufgefüllt werden. Dieses idealisierte Modell beschreibt daher nur den prinzipiellen Aufbau einer Einlagerungsverbindung. Dagegen basiert das zunächst von Daumas und Hérold[30] für Graphit-Kalium aufgestellte und später von Schoppen et al.[31] für Akzeptorverbindungen weiterentwickelte

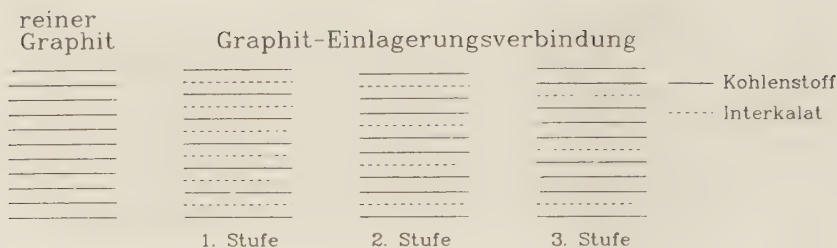


Abbildung 4.2: Zur Definition des Stufenindex

Domänen-Modell auf kinetischen und thermodynamischen Beobachtungen und wird häufig als 'pleated-layer'-Modell zitiert. Danach beginnt die Interkalationsreaktion durch Keimbildung an den offenen Rändern des Graphits. Nach Erreichen einer bestimmte Größe dringen Keime zunächst rein statistisch in alle Zwischenräume des Graphits ein, da die Dehnungsarbeit auf Grund der schwachen Bindungskräfte in c-Richtung gering ist. Dabei wird der ursprüngliche Schichtabstand der Graphitschichten aufgeweitet. Es bilden sich zweidimensionale Inseln, deren Grenzen aus gefalteten Graphitschichten (pleated layers) bestehen, die den Versetzungsstufen vergleichbar sind. Abb. 4.3 (a) zeigt eine solche Domänenstruktur (pleated-layer Struktur) am Beispiel einer dritten Stufe. Als ordnende Kraft bei der Interkalation gilt das Bestreben, die elastische Energie zu minimieren. Die zweidimensionalen Schichtinseln schließen sich senkrecht zur Schichtebene zu flächenhaften Bereichen zusammen, deren Randgebiete die Grenzen von dreidimensionalen Domänen darstellen. Die typische Größe solcher Domänen,

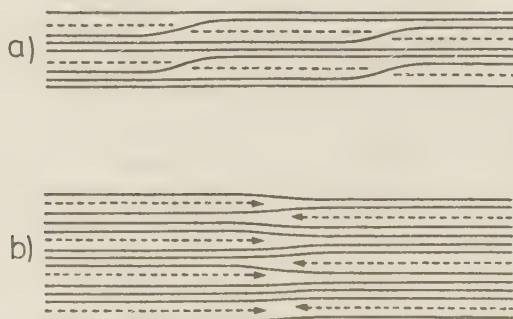


Abbildung 4.3: Das Domänenmodell (pleated-layer Modell) nach Daumas und Hérold[30]. Die Graphitschichten sind als durchgezogenen Linien, die Interkalatschichten gestrichelt dargestellt. (a) reine 3. Stufe nach dem Domänenmodell (b) Übergang von einer 3. zur 4. Stufe.

liegt innerhalb der a,b Ebene zwischen 50 und 100 nm, während in c-Richtung deren Ausdehnung etwa 1µm beträgt. Beobachtet wurde diese Domänenstruktur erstmals von Thomas

et al.[32] im Transmissions Elektronenmikroskop. Durch Austausch von bereits vorhandenen Domänen mit unterschiedlichem Stufenindex, s. Abb. 4.3 (b) wird weiteren Interkalat-Inseln das Eindringen in den Graphit ermöglicht, bis schließlich eine Sättigung der Verbindung erreicht ist.

Die Einlagerungsreaktion hat stets eine Vergrößerung der Richtungsverteilung der c-Achse zur Folge, was als Konsequenz geometrischer Anpassungsvorgänge benachbarter Domänen angesehen werden kann[33]. Durch gekipptes Aneinandergrenzen der Domänen wird ein Ausgleich von Verzerrungen ermöglicht.

4.2.2 Synthese

Zur Herstellung der Einlagerungsverbindungen werden in der Praxis unterschiedliche Verfahren angewandt. Eine Übersicht ist in der Arbeit von Dresselhaus und Dresselhaus[22] zu finden. Das am häufigsten angewendete Verfahren ist das Zwei-Zonen-Dampfdruckverfahren, das hier kurz beschrieben werden soll. Daneben finden auch andere Verfahren, wie z.B. durch Tauchen des Graphits in Schmelzen oder Lösungen des Interkalats oder elektrochemische Verfahren ihre Anwendung, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Beim Zwei-Zonen-Dampfdruckverfahren befinden sich innerhalb einer geschlossenen Ampulle Graphit und das einzulagernde Material getrennt voneinander an verschiedenen Stellen und werden auf unterschiedliche Temperaturen T_G für Graphit und T_I für das Interkalat erhitzt. Die Interkalation erfolgt aus der Gasphase nach Verdampfen des einzulagernden Materials. Die Ausbildung definierter Stufen, die durch die Gewichtszunahme des Graphits kontrolliert wird, hängt vom Temperaturgradienten $\Delta T = T_G - T_I$ ab. Dabei wird eine der beiden Temperaturen konstant gehalten. Für Akzeptorverbindungen ist dies vorzugsweise die Graphit-Temperatur T_G , bei Donorverbindungen die Temperatur des Interkalats T_I . Die Variation der Stufenzahl wird durch die Veränderung der jeweils anderen Temperatur kontrolliert. Eine erste Stufe wird durch kleine Temperaturgradienten, hohe Stufen werden durch große Temperaturgradienten erzielt.

Die Erzeugung geordneter Verbindungen hängt nicht nur von den thermodynamischen Randbedingungen, sondern auch vom katalytischen Einfluß von Zusatzstoffen ab. So wirkt sich beispielsweise bei der Synthese von FeCl_3 -Graphit ein Chlor-Überschuß begünstigend auf die strukturelle Ordnung der Verbindung aus[34].

Bei einigen Graphitverbindungen erhält man einen ersten Aufschluß über die Qualität durch eine Farbänderung im Vergleich zum reinen Graphit. Die ersten Stufen der Alkali-Graphitverbindungen sind z.B. metallisch goldfarben oder rötlich, während die zweiten Stufen stahlblau sind. Bei einigen wenigen Akzeptorverbindungen liegt bei ersten Stufen eine blaue Farbe vor, während höhere Stufen wieder das Aussehen des reinen Graphits annehmen.

4.2.3 Die kristallographische Struktur der GICs

Die Kenntnis der kristallographischen Struktur ist eine wesentliche Voraussetzung für die Erklärung experimenteller Phänomene aber auch Grundlage für realistische Bandstrukturmodelle. Daher sollen in den folgenden Abschnitten die strukturellen Besonderheiten der Graphit-Einlagerungsverbindungen aufgezeigt werden. Für die Strukturaufklärung sind von besonderem Interesse

1. die Ausdehnung des Interkalats sowie der Wiederholungsabstand
2. die Reinheit der Stufenbildung,

3. die in-plane Struktur des Interkalats,
4. die Lagebeziehung zwischen Graphit und Interkalat sowie
5. mögliche auftretende Fehlordnungen

Ansonsten wird die im reinen Graphit übliche ABAB-Stapelfolge beibehalten. Der Wiederholungsabstand c_{GIC} ist für die Einlagerungsverbindung eine charakteristische Größe und setzt sich gemäß

$$c_{GIC} = n \cdot c_0 + d_I \quad (4.1)$$

zusammen aus dem Schichtabstand c_0 im reinen Graphit (3.35 Å) und der Ausdehnung d_I der Interkalatschicht in c-Richtung. Damit gibt c_{GIC} den Abstand zweier benachbarter Interkalatschichten an, der röntgenographisch aus (00l)-Reflexen bestimmt werden kann. Typische Werte für c_{GIC} sind von den hier untersuchten Donor- und Akzeptorverbindungen in der nachfolgenden Tabelle 4.1 aufgelistet. Wie die Tabelle zeigt, vergrößern sich die Abstände der Graphitschichten in der kristallographischen c-Richtung je nach eingelagerter Substanz von 3.35 Å bei reinem Graphit annähernd um einen Faktor 3 bei den Akzeptor-Verbindungen.

Tabelle 4.1: Schichtabstände c_{GIC} der in dieser Arbeit untersuchten Donor- und Akzeptorverbindungen nach[22]. Es sind nur die Schichtabstände aufgelistet, die einer ersten Stufe entsprechen. Der Schichtabstand für eine Verbindung der Stufe n ergibt sich nach (4.1).

Substanz	c_{GIC}	Substanz	c_{GIC}
C_8K	5.35 Å	C-InCl ₃	9.53 Å
C-SbF ₅	8.46 Å	C-AlCl ₃	9.54 Å
C-FeCl ₃	9.37 Å	* C-BiCl ₃	9.65 Å
C-SbCl ₅	9.42 Å		

*theoret. Wert, da C-BiCl₃ als erste Stufe nicht darstellbar ist

Die Tendenz, 'reine' Stufen, d.h. die Schichtfolge mit hoher Periodizität einzuhalten, ist unterschiedlich ausgeprägt und hängt wesentlich vom Interkalat selbst sowie von den Präparationsbedingungen ab. Aufschluß über die Reinheit der Stufenbildung erhält man röntgenographisch aus (00l)-Reflexen. Stufengemische weisen entsprechend der beitragenden Stufen Reflexe zu verschiedenen Gitterkonstanten mit unterschiedlicher Intensität auf.

Viele Akzeptorverbindungen bilden im Gegensatz zu den Donorverbindungen oft stöchiometrisch keine reinen Stufen, sondern nur Stufengemische. Die Ursache dafür ist in unterschiedlichen Präparationsbedingungen zu suchen. Es erscheint nicht besonders sinnvoll, das stöchiometrische Verhältnis zwischen Graphit und Interkalat explizit im Zusammenhang mit der chemischen Formel exakt anzugeben, wenn eine genaue Analyse der verwendeten Proben nicht vorliegt. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten und in Tabelle 4.1 aufgelisteten Akzeptorverbindungen werden daher in der Form C-MCl_x bzw. C-MF_x (M = Metall) angegeben. Lediglich die erste und zweite Stufe der Kalium-Graphitverbindung werden gemäß

der als sicher geltenden Stöchiometrie im weiteren Verlauf mit C_8K und $C_{24}K$ bezeichnet. Über die Struktur innerhalb der Interkalatschichten liegen bisher nur von wenigen Verbindungen genaue Kenntnisse vor, auf die an späterer Stelle genauer eingegangen wird. Die in-plane Struktur des Wirtgraphits bleibt bei der Interkalation im wesentlichen erhalten. Bezüglich der gegenseitigen Lagebeziehung zwischen Graphit und Interkalat sind kommensurable und inkommensurable Strukturen zu unterscheiden. Bei kommensurablen Verbindungen passen sich die Interkalatschichten zumindest über größere Bereiche der Struktur des Wirtgitters an. Dabei wird die Stapelfolge der Graphitschichten in der Form geändert, daß nur noch äquivalente Schichten (AAA...) aufeinanderfolgen[22]. Dabei stellt eine periodische Anordnung der Interkalatschichten in c-Richtung mit definierter Lagebeziehung zueinander den Ausnahmefall dar. Derartige Modellstrukturen sind lediglich in Tieftemperaturphasen anzutreffen[22]. Die Lagebeziehung des Interkalats zum Graphitgitter wird bei kommensurablen Strukturen in der Form

$$(n_1 \times n_2)R\theta \quad (4.2)$$

dargestellt. Darin stellen n_1 und n_2 die Längenverhältnisse der kristallographischen a- und b-Achsen bzgl. des Graphitgitters dar. R bezeichnet die Rotation der Interkalatebene bzgl. des Graphitgitters. θ gibt den Winkel zwischen der kristallographischen a-Achse des Graphitgitters und des Interkalatgitters an. Die Verhältniszahlen n_1 und n_2 können ganzzahlig sein, aber auch Werte der Form $\sqrt{n}$ annehmen. Bei Raumtemperatur existieren zumeist keine definierten Stapelfolgen in c-Richtung.

Kommensurable Strukturen sind vorwiegend bei den Donorverbindungen sowie bei denjenigen Akzeptorverbindungen anzutreffen, bei denen das Interkalat weiterhin in molekularer Form vorliegt.

Bei inkommensurablen Phasen besitzen die Gittervektoren von Gast- und Wirtgitter keine rationalen Längenverhältnisse. Die Stapelfolge ABAB.. der Graphitschichten bleibt erhalten [22]. Lediglich die a-Achsen von Graphit- und Interkalatschichten halten eine feste Winkelbeziehung ein. Bei solchen Verbindungen bildet das Interkalat im Graphit eine Festkörperphase aus, bei der die Gitterkonstanten durch die Wechselwirkung im Interkalat bestimmt werden. $FeCl_3$ -Graphit ist ein typisches Beispiel einer inkommensurablen Graphit-Einlagerungsverbindung [35]. Die Einlagerungsverbindungen sind nach[33] bekannt für ihre Neigung zu Fehlorderungen, die überwiegend präparativ bedingt sind. Fehlorderungen der kristallographischen c-Richtung können auf verschiedene Weise in Erscheinung treten. Die Arten- oder Stapelfehlordnung äußert sich in der Existenz unterschiedlicher Stufen innerhalb einer einzelnen Domäne und ist für Verbreiterungen der Röntgenreflexe verantwortlich. Daneben gibt es Stufeninhomogenitäten, bei denen die Stufenperiodizität zwar innerhalb der Domänen einheitlich, bzgl. der gesamten Probe aber unterschiedlich sein kann. Diese Art der Fehlordnung zeigt sich im Auftreten mehrerer charakteristischer aber dennoch scharfer Reflexe. Bei einer Lagenfehlorndung ist die Anordnung sowohl der einzelnen Graphit- als auch Interkalatschichten nicht exakt zueinander korreliert.

Abschließend sei noch erwähnt, daß Nebeneffekte, wie z.B. die Co-Interkalation des Reaktionsgases auftreten können. Ebenso wurden auch Anteile von 'freiem' Graphit in Interkalationsverbindungen nachgewiesen[36].

4.2.4 Strukturdetails der untersuchten Verbindungen

Donorverbindungen Donorverbindungen besitzen im allgemeinen geordnete Strukturen. Graphit-Kalium bildet bzgl. eines Graphitgitters mit AAA-Stapelfolge eine epitaktische

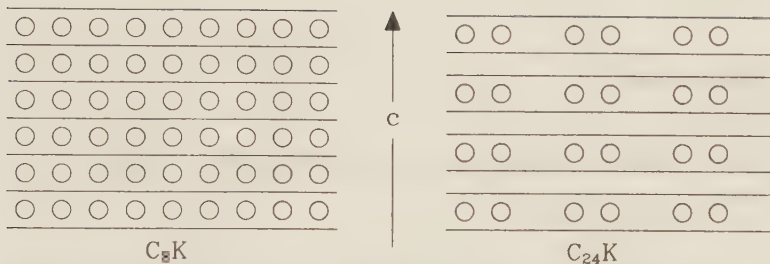


Abbildung 4.5: Querschnitt durch eine Stapelfolge Graphit-Kalium (Kreise), links: 1. Stufe (C₈K), rechts: 2. Stufe (C₂₄K). In der ersten Stufe liegen die Kalium-Atome innerhalb der Schichtebene als hexagonal dichteste Packung vor. Dies gilt nicht für die 2. Stufe (rechts). Der Abstand zweier benachbarter Kohlenstoff-Schichten, die eine Interkalatschicht einschließen, beträgt 5.35 Å, während in der 2. Stufe der Abstand zweier direkt aufeinanderfolgender C-Schichten dem Wert von 3.35 Å für reinen Graphit entspricht.

die Struktur der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen *BiCl*₃- und *InCl*₃-Graphit gibt es bisher noch keine verlässlichen Ergebnisse.

Graphitverbindungen mit FeCl₃ bilden innerhalb des Graphitgitters eine Cl-Metall-Cl-Packung aus, die eine inkomensurable Festkörperphase darstellt. Die a-Achse der hexagonalen Eisenchlorid-Schicht schließt in der Einlagerungsverbindung mit der a-Achse des Graphitgitters einen Winkel von 30° ein. In FeCl₃-Graphit wurden Einschlüsse sowohl von freiem als auch von irreversibel chloriertem Graphit - vornehmlich bei höheren Stufen - nachgewiesen[36]. In derselben Arbeit wird auch die gleichzeitige Anwesenheit von FeCl₂ in der Einlagerungsverbindung berichtet.

AlCl₃ weist im freien Zustand eine kubisch dichteste Packung auf, wobei die Al-Atome zu 2/3 gestörte Oktaederlücken besetzen. Im interkalierten Zustand liegt ein Gemisch aus dimeren Al₂Cl₆-Molekülen und AlCl₄⁻-Ionen vor. Die In-plane Struktur wird als kommensurabel in der Form (3 × 3)R0° und/oder (2 × 2)R0° und/oder (√7 × √7)R19° beschrieben[38]. Lediglich unter besonderen Präparationsbedingungen (niedrige Reaktionstemperatur (≤ 170° C und ein Cl-Schwellendruck von 17 mbar) bildet sich eine Phase, bei der das Aluminiumchlorid im Graphit als inkomensurabler Festkörper mit einer Cl-Al-Cl-Doppelschicht vorliegt[38]. Bei der untersuchten Probe kann jedoch auf Grund der Herstellungsbedingungen dieser Sonderfall ausgeschlossen werden.

Antimon(V)-Chlorid liegt im freien Zustand in molekularer Form vor. Im interkalierten Zustand sind neben SbCl₅-Molekülen auch SbCl₃-Moleküle und SbCl₆⁻-Ionen vorhanden. Sie bilden kommensurable Strukturen der Art (√7 × √7)R19° und/oder (√39 × √39)R0°.

Antimon(V)-Fluorid-Graphit verhält sich im interkalierten Zustand analog. Zwischen den Graphitschichten sind Cluster von SbF₆⁻-Ionen eingelagert. Die durch Dissoziation entstehenden SbF₃-Moleküle siedeln sich bevorzugt an der Oberfläche der Verbindung an[39].

Zusammenfassend sei darauf hingewiesen, daß die Struktur einzelner Akzeptor-GICs makroskopisch sehr uneinheitlich sein kann, da sie stark von den speziellen Bedingungen während der Präparation und von Ausgangsgraphit beeinflusst wird.

Kapitel 5

Die elektronische Struktur von Graphit und Graphit-Einlagerungsverbindungen

Die elektronische Struktur von Graphit gilt auf Grund theoretischer Bandstrukturrechnungen als hinreichend bekannt und ist in der Vergangenheit durch eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen bestätigt worden. Auch Beyreuther et al.[40] weisen auf eine qualitativ gute Übereinstimmung ihrer winkelabhängigen C K-Emissionsbanden von reinem Graphit mit den 'ab initio'-Rechnungen von Painter und Ellis[41] hin. Dagegen unterliegt die elektronische Struktur der Graphit-Einlagerungsverbindungen einer anhaltenden intensiven Diskussion. An dieser Stelle sollen die bisherigen theoretischen und experimentellen Ergebnisse über die Interkalationsverbindungen zusammengefaßt werden, soweit diese für die spätere Diskussion von Bedeutung sind. Eine ausführliche Beschreibung der elektronischen Struktur des reinen Graphits soll dazu dienen, Veränderungen, die auf Grund der Interkalation auftreten, besser abschätzen zu können.

5.1 Die elektronischen Eigenschaften des Graphits

Durch sp^2 -Hybridisierung der $2s$ - mit den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen werden im Graphit pro Kohlenstoffatom drei trigonale σ -Orbitale ausgebildet, die für eine starke kovalente Wechselwirkung der Kohlenstoffatome innerhalb der Schichtebene sorgen. Die übrig bleibenden, senkrecht zur Schichtebene stehenden $2p_z$ -Orbitale vermitteln durch van der Waals Wechselwirkung eine nur schwache Bindung der Graphitschichten untereinander. Auf Grund der Anisotropie der Bindungseigenschaften reicht im allgemeinen zur Erklärung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Graphits (optische und galvanometrische Eigenschaften) ein zweidimensionales Bandstrukturmodell aus, wie es beispielsweise von Painter und Ellis[41] aufgestellt wurde. Abb. 5.1 (rechts) zeigt diese 2D-Bandstruktur von Graphit. Die Brillouin-Zone ist zusammen mit den charakteristischen Symmetriepunkten ebenfalls dargestellt (s. Abb. 5.1 links).

Drei bindende σ -Bänder (durchgezogene Kurven in Abb. 5.1 (rechts)) und drei antibindende σ -Bänder (nicht dargestellt) werden durch ein mehrere eV breites Energie-Gap voneinander getrennt. Die nur schwach gekoppelten p_z -Wellenfunktionen geben Anlaß zu zwei π -Bändern (in Abb. 5.1 (rechts) gestrichelt dargestellt), von denen das untere gerade vollständig gefüllt ist. Das energetisch höher gelegene π^* -Leitungsband ist an den 6 Eckpunkten der hexagona-

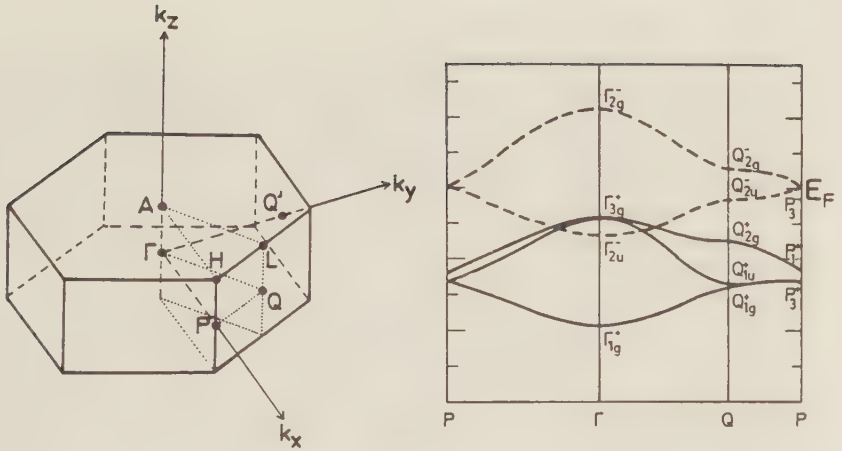


Abbildung 5.1: 2D-Bandstruktur von Graphit nach Painter und Ellis[41] (rechts). Die σ -Bänder sind als durchgezogene Kurven, die π -Bänder gestrichelt dargestellt. Die hexagonale Brillouinzone (links) verdeutlicht die Lage der Symmetriepunkte Γ , P und Q im k -Raum

len Brillouinzone, in Abb. 5.1 mit P gekennzeichnet, mit dem π -Valenzband auf Grund der Symmetrie entartet, dort, wo sich auch das Fermi-niveau E_F befindet. Etwa 5 eV unterhalb E_F überlappen π - und σ -Bänder miteinander über mehrere eV. Oberhalb von diesem Bereich, nahe der Fermi-Energie E_F gibt es nur π -Zustände, während bei großen Bindungsenergien nur σ -Zustände vorhanden sind. Nach den 2-dimensionalen Bandstrukturrechnungen ist Graphit ein 'Zero-Gap'-Halbleiter. Die Wechselwirkung der Schichten untereinander, die im zwei-dimensionalen Modell vernachlässigt wird, hebt nach den drei-dimensionalen Bandstrukturrechnungen (s. z.B. Slonczewski Weiss[42]) die Entartung teilweise auf und führt zur Überlappung bindender und antibindender π -Zustände über einen Bereich von ca. 0.04 eV. Nach dem 3D-Modell besitzt Graphit semimetallischen Charakter. Die c-Achsen-Dispersion führt zu lochartigen und elektronenartigen Fermiflächen längs der Kanten der Brillouin-Zone. Die Zahl der lochartigen und der elektronenartigen Ladungsträger ist etwa gleich. Die Zustandsdichte an der Fermikante ($E_F = 0$) ist so gering, daß sie mit spektroskopischen Methoden nicht mehr meßbar ist.

5.2 Die elektronischen Eigenschaften der GICs

Die Frage nach der Größe des Charge Transfers und der Art der Wechselwirkung zwischen dem Interkalat und seinem Wirtsgitter ist bis heute im Rahmen von Theorie und Experiment viel diskutiert worden. Dennoch gibt es auf diesem Gebiet noch zahlreiche offene Fragen. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick über den bisherigen Kenntnisstand auf dem Gebiet der elektronischen Struktur der Graphit-Einlagerungsverbindungen vermittelt werden.

5.2.1 Bandstruktur-Rechnungen

Auf der Basis des 3D-Bandstrukturmodells von Slonczewski und Weiss[42] wurde von McClure [43] vorgeschlagen bei Graphit-Einlagerungsverbindungen lediglich durch Anhebung oder Absenkung des Fermi-Niveaus der Unterbringung von Elektronen (Donor-Verbindungen) oder Löchern (Akzeptor-Verbindungen) Rechnung zu tragen. Diesem Vorschlag liegt zugrunde, daß die Interkalatschicht bereits durch eine einzelne Graphitschicht hinreichend von den übrigen abgeschirmt wird, so daß keine Wechselwirkung mit der übernächsten Schicht mehr zu erwarten ist. Im allgemeinen gilt dieses *dilute limit*-Modell jedoch nur für Verbindungen höherer Stufen (etwa ab der 4. Stufe), nicht jedoch für konzentrierte Einlagerungsverbindungen[44].

Eine der ersten Bandstrukturechnungen für Donor-Verbindungen ist die von Inoshita et al.[45]. Sie wurde nach dem tight-binding-Modell durchgeführt und vernachlässigt den Beitrag der Graphit- σ -Orbitale. Als Ergebnis liefert diese Rechnung für C_8K eine dreidimensionale Ladungsträgerverteilung im Zentrum der Brillouin-Zone, während sich am Zonenrand zweidimensionale graphit-ähnliche Fermiflächen befinden. Nach dieser Rechnung ist Graphit-Kalium ein Metall, das zwei Leitungsbänder besitzt, die am Rand der Brillouin-Zone entartet sind. Die Energieverschiebungen wurden aus experimentellen Daten für die spezifische Wärme von C_8Cs bestimmt.

Eine selbstkonsistente Bandstruktur-Rechnung, basierend auf atomaren Pseudopotentialen wurde wenig später von Ohno et al.[46] publiziert. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit sind mit denen des tight-binding Modells von Inoshita vergleichbar. Danach liegt das oberste Graphitband unterhalb der K 4s-Zustände. Der charge-Transfer ist demnach nur partiell und liegt nach dieser Rechnung bei $f = 0.6$.

Demgegenüber siedeln DiVincenzo und Rabii[47] in ihrem Bandstrukturmodell für Graphit-Kalium, das auf einem modifizierten KKR-Formalismus unter Benutzung von 'Muffin-Tin'-Potentialen beruht, das Kalium 4s-Band etwa 2 eV oberhalb des Fermi-Niveaus an, was damit einem vollständigen charge transfer ($f = 1$) entspricht. Das unterste π -Band besitzt nach[47] die gleiche Form wie im reinen Graphit, ist aber bzgl. der σ -Bänder des Graphits um 2 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Ein dispersionsloses Band 14 eV unterhalb der Fermi-Kante wurde den K 3p-Zuständen zugeordnet.

Posternak et al.[48] fanden anhand ihrer 3D-Bandstruktur-Rechnungen bereits ein dispersionsloses Band für reinen Graphit, das sie als Interlayer-Band bezeichneten. Dieses Band bleibt im reinen Graphit unbesetzt. Eine teilweise Auffüllung erfolgt erst im Zusammenhang mit der Interkalation. Eine in den UPS-Spektren der Alkali-Graphitverbindungen auftretende Struktur[4] an der Fermikante wird daher auf dieses Interlayer-Band zurückgeführt.

Auf Grund der Überstruktur sowohl in c-Richtung als auch bei Verbindungen (wie z.B. bei C_6Li , C_8K ...) innerhalb der Schichten wird vielfach eine Faltung der ursprünglichen Graphitbänder in die kleinere Brillouinzone der GICs durchgeführt, wodurch die Symmetriebeziehungen zwischen dem Graphit-Wirtsmaterial und dem Interkalat berücksichtigt werden. Die Interkalatbänder werden als 'free-electron'-Bänder angesehen. Ein Charge Transfer vom oder zum Interkalat wird durch Verschiebung des Fermi-Niveaus in Richtung höherer oder niedriger Energien berücksichtigt. Ohno et al.[46] fanden bei einem Vergleich eine gute Übereinstimmung ihrer Rechnungen mit dem Band-Folding Modell.

Oftmals werden die Ergebnisse der Band-Folding-Methode irrtümlich im Rahmen der Rigid-Band Theorie diskutiert. Im Rigid-Band Formalismus - in Anlehnung an die Bandstruktur-Theorie von Metall-Legierungen auch auf die Bandstruktur der GICs angewendet - wird lediglich eine Änderung der Zustandsdichte als Folge der Wechselwirkung zwischen Graphit

und Interkalat zugelassen. Form- und Abstandsänderungen der Energiebänder werden dabei nicht in Betracht gezogen.

Auf Grund der komplizierteren Struktur der Akzeptorverbindungen gibt es nur sehr wenige Bandstrukturrechnungen, die die elektronische Struktur phänomenologisch grob beschreiben. Zu nennen sind die Arbeiten von Leung und Dresselhaus[49], Blinowski et al.[50] und Campagnoli et al.[51]. Alle Rechnungen gehen einheitlich vom Rigid-Band-Verhalten der Akzeptorverbindungen aus, wobei die Akzeptoreigenschaften durch eine energetische Absenkung des Fermi-Niveaus berücksichtigt werden. Leung und Dresselhaus[49] führen eine allgemeine Modellrechnung durch, die sowohl Donorverbindungen als auch Akzeptorverbindungen auch für höhere Stufen behandelt. Diese Rechnung beruht auf dem SWMcC-Modell (nach Slonczewski-Weiss[42] und McClure[43]) für reinen Graphit, bei dem in Bezug auf die Einlagerungsverbindungen lediglich eine Zonenfaltung in c-Richtung entsprechend der vergrößerten Schichtabstände durchgeführt wird. Als wesentliches Ergebnis wird eine Erhöhung bzw. Absenkung von E_f für Akzeptor- und Donorverbindungen erhalten.

Campagnoli et al.[51] nehmen an, daß an der Fermikante keine Interkalatbeiträge vorhanden sind (*empty-lattice* Modell) und sagen in Bezug auf die Änderung der Zustandsdichte bei E_f nur sehr kleine Effekte voraus. Fischer[52] führt die bei den Akzeptorverbindungen erheblich kleinere Wechselwirkung mit dem Graphitgitter auf fehlende Interkalatzustände mit s-Charakter zurück. Dresselhaus und Dresselhaus[53] gehen bei der Beschreibung der Akzeptorzustände von Molekülorbitalen aus, die sie energetisch weit unterhalb der Fermikante ansiedeln.

5.2.2 Bisherige experimentelle Ergebnisse

Bis heute wurden hauptsächlich im Bereich der Donorverbindungen und im besonderen an den Alkali-Graphitverbindungen spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die die elektronische Struktur dieser Verbindungen behandeln. Dagegen ist das Feld der Akzeptor-GICs bisher nur wenig untersucht. An dieser Stelle sollen in einer kurzen Übersicht die bisherigen Ergebnisse zusammenfaßt werden. Im Diskussionsteil werde ich auf einzelne Photoelektronenspektren näher eingehen.

Donor-Verbindungen Oelhafen et al.[54], [4] beobachteten erstmals bei der Untersuchung von Alkali-Graphitverbindungen in den Auger-KVV- und UPS-Spektren einen scharfen Peak, dessen Breite sie mit 1.2 eV angeben. Sie sahen als Ursache für das Auftreten dieser neuen Struktur die metallischen s-Zustände der eingelagerten Alkali-Atome an. Eine Verschiebung des Fermi-Niveaus um 1.4 eV in Richtung höherer Energien wurde in den UPS-Spektren von C_8K beobachtet.

Bei späteren XPS-Untersuchungen fanden Preil und Fischer[5] in XPS-Valenzbandspektren von C_8K eine Ladung von höchstens 0.04 4s-Elektronen pro Kalium-Atom vor, während vergleichbare Spektren von metallischem Kalium einen deutlichen Peak bei E_f , verursacht durch K 4s-Zustände, zeigten. Sie schlossen daher auf einen vollständigen Ladungsübertrag der Kalium 4s-Elektronen auf den Graphit. Die Autoren weisen darauf hin, daß die XPS-Valenzbandspektren für den Nachweis von Elektronen mit s-Charakter bevorzugt geeignet sind, da der Wirkungsquerschnitt für Röntgenanregung von π -Elektronen im Vergleich zu s-Elektronen klein ist. Neuere XPS-Messungen an C_8K unter verbesserten experimentellen Bedingungen von DiCenzo[6] zeigten ebenfalls nicht mehr als 0.05 s-Zustände an der Fermikante. Auch sie schlossen daher auf einen vollständigen Ladungstransfer vom Kalium auf den

Graphit.

Kürzlich publizierte winkelabhängige UPS-Messungen von Takahashi et al.[7] bestätigen die Ausbildung eines π -Leitungsbands. Die Autoren ordnen die Struktur an der Fermikante den Graphitzuständen zu. Offen bleibt dabei jedoch, ob diese Struktur dem von Posternak et al. geforderten Interlayer-Band entspricht.

Akzeptorverbindungen Aus dem Bereich der Akzeptorverbindungen gibt es nur einige wenige XPS- und UPS-Untersuchungen. Zu nennen sind die Messungen von Ramm[55] für FeCl_3 -Graphit und von Schlögl für C-FeCl_3 [37] und C-AlCl_3 [56]. Bei den XPS Spektren von FeCl_3 -Graphit fand Ramm eine rasche Zersetzung des Interkalats in FeCl_2 und Cl_2 . Lediglich im gekühlten Zustand blieben die Proben bei Anregung mit UV-Strahlung stabil. Die Resultate der winkelabhängig gemessenen UPS zeigen im wesentlichen die Erhaltung der ursprünglichen Graphit-Bänder. Eine Überlagerung mit Zuständen des Interkalats wurde nicht gefunden. Auch Schlögl[37] fand die gleichzeitige Anwesenheit von FeCl_3 und FeCl_2 in den XPS-Spektren der Eisenchlorid-Graphit-Proben. Ferner weist er auf eine Abhängigkeit der C 1s-Bindungsenergie von der kristallinen Perfektion hin, so daß auftretende Energieverschiebungen nicht nur allein durch die Interkalation hervorgerufen werden. Die von Schlögl[37], [56] gemessenen Cl 2p core-level Spektren deuten sowohl auf unterschiedliche Cl-Metall-Beiträge hin, die für Verbreiterungen verantwortlich sind, als auch auf C-Cl-Beiträge, die eine zusätzliche Struktur liefern.

UPS-Messungen (He I- und He II-Anregung) von Schlögl[56] an Aluminiumchlorid-Graphit zeigen eine Fermikantenstruktur, deren Intensität im Vergleich zu den UPS-Spektren der Alkali-Graphitverbindungen wesentlich geringer ist.

Kapitel 6

Theoretische Grundlagen zur Röntgenemission

In diesem Kapitel werden einige theoretische Grundlagen zusammengestellt, die zur Interpretation der gemessenen Röntgenspektren erforderlich sind. Im Rahmen dieser Übersicht möchte ich mich auf die Röntgenemission von Festkörpern beschränken. Dabei wird eine Ein-Elektronen Näherung verwendet, die Vielteilcheneffekte vernachlässigt. Die in dieser Arbeit untersuchten Röntgenemissionsspektren beruhen auf Übergängen von Elektronen aus einem Valenzbandzustand der Energie E_i in ein unbesetztes inneres Niveau der Energie E_f . Die Energie der emittierten Photonen entspricht der Differenzenergie $E = E_i - E_f$ der am Übergang beteiligten Niveaus. Die Intensitätsverteilung $I(E)$ der emittierten Strahlung kann nach [15] durch

$$I(E) \sim E^2 \int_S \frac{|M_{fi}(\vec{k})|^2 dS_k}{|\text{grad}_{\vec{k}}(E_i(\vec{k}) - E_f(\vec{k}))|_{E_i - E_f = E}} \quad (6.1)$$

dargestellt werden und spiegelt die durch das Übergangsmatrixelement $M_{fi}(\vec{k})$ modifizierte Übergangs-Zustandsdichte wider. Integriert wird dabei über Flächenelemente $dS_{\vec{k}}$ konstanter Energiedifferenz im reziproken Raum. In Dipolnäherung stellt

$$M_{fi}(\vec{k}) = \int \psi_f^*(\vec{k}, \vec{r}) \vec{p} \psi_i(\vec{k}, \vec{r}) d^3r \quad (6.2)$$

das Matrixelement des Impulsoperators dar. Für den Fall schwacher Richtungsabhängigkeit des Matrixelements $M_{fi}(\vec{k})$ vom $\vec{k}$ -Vektor läßt sich die Intensitätsverteilung $I(E)$ schreiben als

$$I(E) \sim E^2 \cdot |M_{fi}|^2 \cdot N(E_i) \quad (6.3)$$

wobei die Zustandsdichte des Valenzbands $N(E_i)$ gegeben ist durch

$$N(E_i) = \int_S \frac{dS}{\text{grad}_{\vec{k}} E_i} \quad (6.4)$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß der betrachtete Endzustand ein scharfer Rumpfungszustand und damit unabhängig vom reziproken Gittervektor $\vec{k}$ ist.

Der Rumpfungszustand besitzt einen wohldefinierten Drehimpuls, während das Valenzband aus einer Überlagerung von Blochzuständen mit Drehimpulsen zwischen Null und Unendlich besteht. Daher ist die Zustandsdichte des Valenzbands als Reihenentwicklung nach den lokalen

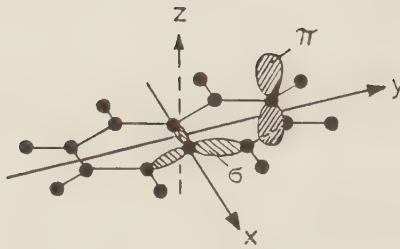


Abbildung 6.1: Die räumliche Lage der σ - und π -Valenzorbitale innerhalb einer Graphitschicht

partiellen Zustandsdichten $N_i^A(E_i)$ mit s -, p -, d - usw. Charakter in einer geeigneten Umgebung des betrachteten Aufatoms A anzusetzen:

$$N(E_i) = \sum_{l,A} N_l^A(E_i), \quad (6.5)$$

wobei über alle Drehimpulse l und die im Festkörper vertretenen Atomsorten A zu summieren ist. Besitzt das Rumpfniveau beispielsweise s -Symmetrie, so werden bei Elektronen-Übergängen mit Anfangszuständen im Valenzband gerade die p -Anteile der besetzten Zustände entsprechend den atomaren Dipolauswahlregeln herausprojiziert.

Das Übergangsmatrixelement ist nur in einer beschränkten räumlichen Umgebung des betreffenden Atoms von Null verschieden, dort wo die Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand überlappen. Da die Orbitale der Rumpfstände stark lokalisiert sind, resultieren die Röntgenspektren aus Elektronen-Übergängen, die auf einen engen Bereich um das emittierende Atom beschränkt sind; sie liefern daher eine lokale Information.

6.1 Die Polarisation der Röntgenstrahlung

Bei Festkörpern mit anisotroper Struktur ist die emittierte Röntgenstrahlung polarisiert. Die Form der Emissionsbande ändert sich in Abhängigkeit vom Winkel, unter dem die Emission relativ zur Probenoberfläche betrachtet wird. Aus der Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Intensitätsverteilung der Emissionsbanden kann dadurch zusätzliche Information über die räumliche Verteilung der Valenzbandzustände. Für die weiteren Ausführungen soll die Kohlenstoff K-Emission von Graphit als Beispiel herangezogen werden.

Wie zu Beginn des vorangegangenen Kapitels dargestellt wurde, werden die σ -Valenzzustände in Graphit durch sp^2 -Hybridisierung aus den $2s$ - und den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen gebildet, während die übrigbleibenden $2p_z$ -Elektronen das π -Orbital füllen. Die räumliche Lage der Valenzorbitale ist in Abb. 6.1 schematisch an einem Ausschnitt aus einer Graphitschicht dargestellt. Die σ -Orbitale liegen in der Schichtebene (x,y -Ebene), während die π -Orbitale senkrecht dazu (in z -Richtung) stehen. Die einzig möglichen Röntgenübergänge sind die von den p -artigen σ - und den π -Zuständen der L -Schale ins $1s$ -Niveau (K -Schale). Bei Übergängen von $\pi \rightarrow 1s$ wird Strahlung mit einer Winkelverteilung emittiert, die der eines Dipols entspricht, der in z -Richtung ausgerichtet ist. Die Winkelverteilung der abgestrahlten Intensität $I_\pi(\alpha)$ relativ zur x,y -Ebene ist in Abb. 6.2 (links) in einem Polardiagramm

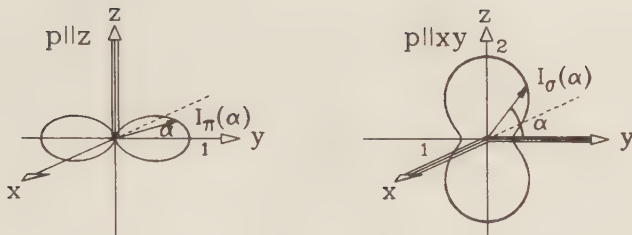


Abbildung 6.2: Abstrahlcharakteristik für einen Dipol p in z -Richtung (links) bzw. zwei gekreuzte Dipole, die innerhalb der xy -Ebene um 90° gegeneinander gedreht sind (rechts). Weitere Erläuterungen s. Text

dargestellt und lässt sich formal durch

$$I_\pi(\alpha) \sim \cos^2 \alpha \quad (6.6)$$

beschreiben. Der Winkel α wird hier entgegen den sonst üblichen Konventionen [57] zwischen der Ausbreitungsrichtung der Dipolstrahlung und der x, y -Ebene angegeben. Die abgestrahlte Intensität $I_\pi(\alpha)$ wird senkrecht zur Schwingungsrichtung des Dipols maximal, während parallel dazu die Intensität Null wird.

Aus den Übergängen von $\sigma(p) \Rightarrow 1s$ resultiert die Emission von Strahlung, deren Winkelverteilung $I_\sigma(\alpha)$ der zweier gekreuzter Dipole entspricht, von denen einer in x - der andere in y -Richtung orientiert ist. Die Intensitätsverteilung $I_\sigma(\alpha)$, die in Abb. 6.2 (rechts) dargestellt ist, wird beschrieben durch

$$I_\sigma(\alpha) \sim 1 + \sin^2 \alpha \quad (6.7)$$

Wie Abb. 6.2 (rechts) zeigt, erreicht $I_\sigma(\alpha)$ parallel zur z -Achse ein Maximum, während senkrecht dazu (parallel zur x, y -Ebene) die Intensität um einen Faktor 2 kleiner wird.

Die Graphit-Bandstruktur lässt sich, wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt wurde, in drei Energieabschnitte unterteilen (s. auch Abb. 5.1). In der Nähe von E_F sind bei niedrigen Bindungsenergien nur π -Zustände vorhanden. An diesen Bereich schließt sich ein weiterer an, in dem π - und σ -Zustände überlappen, während bei hohen Bindungsenergien nur noch σ -Zustände vorhanden sind. Daher ändern die C K-Emissionsbanden auf Grund der Winkelabhängigkeit ihre Form besonders stark im Bereich hoher Photonenenergien, der Zustände kleiner Bindungsenergie widerspiegelt, wie Beyreuther et al.[40] mit ihren winkelabhängigen Messungen gezeigt haben.

Um die Beiträge der π - und σ -Orbitale voneinander trennen zu können, müssen mindestens zwei C K-Emissionsbanden unter verschiedenen Abnahmewinkeln α bzgl. der Probenoberfläche gemessen werden. Der Abnahmewinkel α wird anhand von Abb. 6.3 definiert. Dort ist eine Probe dargestellt, deren Oberfläche mit der Achse Eintrittsspalt-Gittermitte einen Winkel α einschließt. Dieser Winkel wird im weiteren Verlauf als Abnahmewinkel bezeichnet. Die Anregung der Probe durch die Synchrotronstrahlung erfolgt, wie aus Abb. 6.3 hervorgeht unter einem Winkel $90^\circ - \alpha$. Der Ausschnitt aus der Probe (links) soll die relative Lage der π - und σ -Orbitale verdeutlichen. Für $\alpha = 0^\circ$ stehen die π -Orbitale senkrecht zur

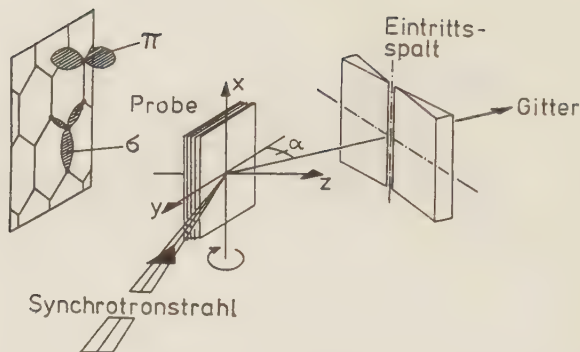


Abbildung 6.3: Zur Definition des Abnahmewinkels

Achse Eintrittsspalt-Gittermitte. In dieser Stellung ist deren Beitrag zur Emission maximal. Eine unter 0° gemessene Emissionsbande stellt eine Überlagerung aus Beiträgen der π - und der σ -Orbitale dar. Für $\alpha = 90^\circ$ sind die π -Orbitale parallel zur Achse Eintrittsspalt-Gittermitte ausgerichtet; der Beitrag der π -Elektronen zur Emission ist entsprechend der Abstrahlcharakteristik für Dipolstrahlung gleich Null. Damit enthält eine unter 90° gemessene Emissionsbande nur Beiträge von den σ -Orbitalen. Die π -Bande ergibt sich aus der Differenzbildung beider Emissionsbanden. Auf die praktische Durchführung der Zerlegung wird im nächsten Abschnitt ausführlich eingegangen. Da die Winkel 0° und 90° meßtechnisch ungünstig sind, empfiehlt es sich, zwei Abnahmewinkel zu wählen, die in deren Nähe liegen.

6.2 Auswertung der Spektren

In diesem Abschnitt soll auf die Auswertung der gemessenen Spektren und insbesondere auf die Zerlegung der C K-Emissionsbanden in ihre π - und σ -Banden näher eingegangen werden. Alle Spektren wurden in Abhängigkeit des Verfahrenswegs längs des Rowlandkreises relativ zur Position der Nullten Ordnung in Winkelschritten (steps) des Schrittmotors gemessen. Dabei entspricht einer Stepzahl von 800 gerade eine Spindelumdrehung (s. Abschn. 1.3) und damit ein Verfahrensweg von einem Millimeter. Die Umrechnung der 'Schrittmotorsteps' in Energiewerte erfolgte nach den in Kapitel 1 aufgeführten Beziehungen (1.1) - (1.4). Mehrere Einzelspektren wurden jeweils über einen Zeitraum von ca. 45 Minuten aufgenommen. Um eine gute Statistik mit einer Fehlergrenze von 1 % - 3% im Maximum der C K-Emissionsbanden zu erreichen, wurden diese Einzelspektren aufaddiert, nachdem sie vorher auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft worden waren.

Von allen Spektren wurde ein konstanter Untergrund abgezogen, der dem Minimum der Zählrate im hochenergetischen Bereich entspricht. In den Abbildungen, in denen mehrere Meßkurven zum Vergleich übereinander dargestellt sind, wurde die jeweils gemessene Zählrate durch die Zählrate des Maximums dividiert.

6.2.1 Der Einfluß der Selbstabsorption

Bevor näher auf die Zerlegung der gemessenen Spektren eingegangen wird, soll der Einfluß der Selbstabsorption im Bereich der C K-Emissionsbande untersucht werden.

Unter Selbstabsorption versteht man den Effekt, daß ein Teil der durch die Synchrotronstrahlung angeregten Fluoreszenzstrahlung noch vor ihrem Austritt aus der Probe wieder absorbiert wird. Die Größe des Effekts wird bestimmt durch den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu(\lambda)$ und durch die Probengeometrie. Für kleine Abnahmewinkel ist der Weg, den die in gleicher Tiefe erzeugte Strahlung innerhalb der Probe zurücklegt, größer als für große Abnahmewinkel. Der Absorptionskoeffizient $\mu(\lambda)$ nimmt mit der Wellenlänge λ zu. Der Einfluß der Selbstabsorption bewirkt eine Reduzierung der Intensität bei kleinen Abnahmewinkeln im langwelligen (niederenergetischen) Bereich. Bei den unter 20° und 80° gemessenen C K-Emissionsbanden von reinem Graphit beobachtet man daher ein Auseinanderlaufen der niederenergetischen Flanken, wenn diese auf die gemeinsamen Zählraten bzgl. nur eines Meßpunkts im niederenergetischen Bereich normiert werden.

Um den Einfluß der Selbstabsorption abschätzen zu können, wird im folgenden die Abhängigkeit der Intensität der emittierten Strahlung vom Absorptionskoeffizienten der Probe und vom Abnahmewinkel theoretisch bestimmt. Bei Anregung durch Synchrotronstrahlung wird die Intensität der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung $I_0(\lambda)$ in Abhängigkeit der Wellenlänge λ nach Feser[8] beschrieben durch

$$I_0(\lambda) = c \int_{\lambda=0}^{\lambda_K} \frac{\mu(\lambda) I(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda) + \mu(\lambda_K) / \tan \alpha} \quad (6.8)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor c vor dem Integral im wesentlichen Größen wie die Detektorempfindlichkeit, die Reflektivität des Gitters, und die Fluoreszenzausbeute der untersuchten Substanz enthält, die alle als unabhängig von der Wellenlänge angesehen werden können. $I(\lambda)$ stellt nach Schwinger[58] die Intensität der Synchrotronstrahlung, gemessen in Photonen pro Sekunde, in Abhängigkeit von der Wellenlänge dar. Ferner ist in (6.7) $\mu(\lambda)$ der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient und $1/\tan \alpha$ ein Geometriefaktor, der den Abnahmewinkel α berücksichtigt. Die Integration erfolgt über die Wellenlänge von $\lambda = 0$ bis λ_K , wobei λ_K die Wellenlänge der K-Absorptionskante ist.

Unter Verwendung eines von Gräff¹ entwickelten Rechnerprogramms wurde die Intensität der Synchrotronstrahlung $I(\lambda)$ des Speicherring DORIS für den Strahl C im HASYLAB (geometrische Parameter s. Kapitel 2) bestimmt. Dabei wurde eine Elektronenenergie von 5.7 GeV und ein mittlerer Elektronenstrom von 33 mA zugrunde gelegt. Ein wesentlicher Beitrag zur Anregung der C K-Emissionsbanden ist im Energieintervall zwischen 300 und 1200 eV (entsprechend 10 Å bis 40 Å) zu erwarten. In diesem Bereich fällt die Zahl der pro Sekunde und Å zur Anregung der Probe zur Verfügung stehenden Photonen monoton von 7.5×10^{12} auf 2.5×10^{12} ab. Die Reflexion des Synchrotronstrahls an dem mit Kanigen beschichteten Polygonspiegel unter einem mittleren Einfallswinkel von 2° wurde durch die von Jark[59] für reines Nickel berechneten Reflektivität über den angegebenen Wellenlängenbereich berücksichtigt. Der Absorptionskoeffizient μ für Kohlenstoff wurde über den gleichen Wellenlängenbereich aus tabellierten Werten[60] bei der Bestimmung von $I_0(\lambda)$ nach (6.7) berücksichtigt. Die Auswertung des Integrals (6.7) wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Abnahmewinkel $\alpha = 20^\circ$ und 80° durchgeführt. Die daraus resultierende Zahl der pro Sekunde emittierten Photonen ist in Abb. 6.4 bzgl. einer Energieskala dargestellt. Im Bereich der C

¹DESY-Rechenzentrum: F41GRA.SPECTRA.S/L

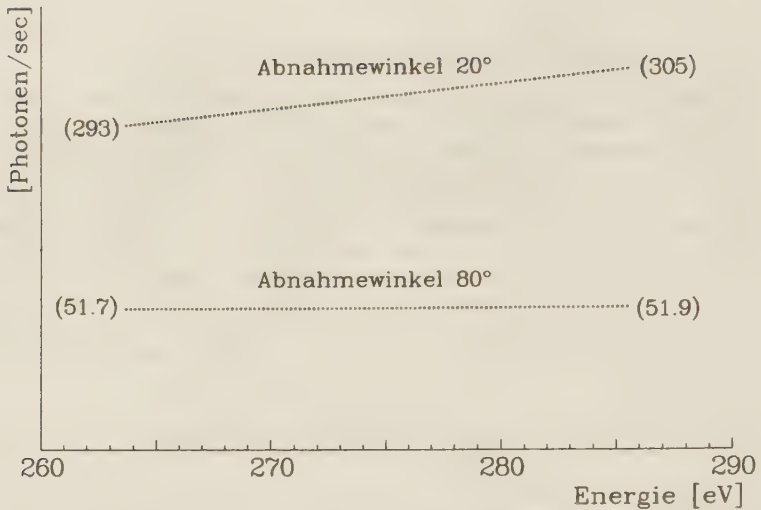


Abbildung 6.4: Zahl der pro Sekunde unter 20° (a) und 80° (b) von der Probe emittierten Photonen im Energiebereich der C K-Emissionsbande. Die in Klammern angegebenen Zahlenwerte wurden nach (6.7) berechnet und beziehen sich jeweils auf den Anfangs- und Endpunkt der Geraden.

K-Emissionsbande (260 - 285 eV) ist, wie Abb. 6.4 zeigt, die Energieabhängigkeit der Zahl der Photonen für beide Abnahmewinkel linear. Die Steigung beider Geraden ist positiv, d.h. die Intensität nimmt mit wachsender Energie zu. Für den Abnahmewinkel 20° beträgt die Intensitätsänderung zwischen 263 eV und 285 eV ca. 4%, während sie bei 80° mit etwa 4 % praktisch null ist.

6.2.2 Zerlegung der C K-Emissionsbanden in ihre π - und σ -Teilbanden

In diesem Abschnitt soll erläutert werden, auf welche Weise die π - und σ -Bande aus den gemessenen C K-Emissionsbanden gewonnen werden. Der Einfluß der Selbstabsorption wurde nur bei den C K-Emissionsbanden von reinem Graphit in der nachfolgend beschriebenen Weise berücksichtigt.

Aus den gemessenen Emissionsbanden $I(\alpha, E)$ wurden nach Abzug eines konstanten Untergrunds jeweils zwei Meßpunkte $I(20^\circ, E_1)$ und $I(20^\circ, E_2)$ bzw. $I(80^\circ, E_1)$ und $I(80^\circ, E_2)$ bei den Energien $E_1 = 264$ eV und $E_2 = 273$ eV ausgewählt und daraus zwei Geradengleichungen bestimmt. Anschließend wurden die Zählraten der 20°-Meßkurve punktweise mit dem Verhältnis der Funktionswerte beider Geradengleichungen multipliziert. Auf diese Weise werden die beiden Emissionsbanden so aneinander angepaßt, daß die niederenergetischen Flanken nicht mehr, wie nach einer Normierung bzgl. nur eines einzelnen Meßpunkts auseinanderlaufen sondern weitgehend identisch sind.

Für die Zerlegung der C K-Emissionsbanden in ihre π - und σ -Teilbanden gibt es zwei Verfahren, die im folgenden dargestellt werden sollen. Von Tegeler[11] wurde vorgeschlagen, die

Winkelabhängigkeit der Dipolstrahlungscharakteristik

$$f_{\pi}(\alpha) = \cos^2 \alpha \quad (6.9)$$

und

$$f_{\sigma}(\alpha) = 1/2 (1 + \sin^2 \alpha) \quad (6.10)$$

direkt zur Teilbandenzerlegung zu nutzen. Seien α_1 und α_2 die zwei Abnahmewinkel, unter denen die Emissionsbanden gemessen wurden, so ergibt sich für die Intensitätsverteilung der Teilbanden $I_{\pi}(E)$ und $I_{\sigma}(E)$ anhand der Dipolvorfaktoren $f_{\pi}(\alpha)$ und $f_{\sigma}(\alpha)$ folgender Zusammenhang:

$$I_{\pi}(E) = \frac{I(\alpha_1, E) - I(\alpha_2, E)}{f_{\pi}(\alpha_1)/f_{\sigma}(\alpha_1) - f_{\pi}(\alpha_2)/f_{\sigma}(\alpha_2)} \quad (6.11)$$

und

$$I_{\sigma}(E) = I(\alpha_1, E) - \frac{f_{\pi}(\alpha_1)}{f_{\sigma}(\alpha_1)} I_{\pi}(E), \quad (6.12)$$

wobei $I(\alpha_1, E)$ und $I(\alpha_2, E)$ die bereits normierten Intensitätsverteilungen sind. Diese einfachen Beziehungen können jedoch nur dann angewendet werden, wenn ein perfekter Einkristall mit idealer Orientierung vorliegt.

Für texturbefahete polykristalline Proben die eine Mosaikverteilung aufweisen, sind die Dipolvorfaktoren f_{π} und f_{σ} nach Tegeler[11] mit einem Orientierungsparameter δ zu modifizieren, wobei δ Werte zwischen $1/3$ und 1 annehmen kann. Dabei entspricht dem Wert $\delta = \frac{1}{3}$ eine polykristalline Probe mit statistischer Kristallitverteilung, während $\delta = 1$ für eine ideale einkristalline Probe anzusetzen ist. Damit erhält man für die Dipolvorfaktoren $f_{\sigma}(\alpha)$ und $f_{\pi}(\alpha)$:

$$f_{\sigma}(\alpha) = 1/4 [(3 - \delta) + (3\delta - 1) \sin^2 \alpha] \quad (6.13)$$

und

$$f_{\pi}(\alpha) = 1/2 [(1 + \delta) + (1 - 3\delta) \sin^2 \alpha]. \quad (6.14)$$

Eine ausführliche Ableitung dieses Zusammenhangs ist in der Arbeit von Tegeler et al.[61] zu finden.

Beyreuther et al.[40] verwenden für die Zerlegung ein empirisches Verfahren. Danach wird nach einer Normierung beider Emissionsbanden im Bereich der niederenergetischen Flanke die 80°-Emissionsbande von der 20°-Emissionsbande subtrahiert. Die daraus resultierende Differenzkurve ist proportional zum reinen π -Anteil. Anschließend wird dieser π -Anteil mit einem auf der hochenergetischen Flanke gewählten konstanten Normierungsfaktor so an die 20°-Meßkurve angepaßt, daß das Maximum der π -Teilbande der Höhe der ersten hochenergetischen Schulter der 20°-Kurve entspricht. Dabei wird vorausgesetzt, daß in diesem hochenergetischen Bereich nur noch π -Zustände vorhanden sind.

Durch Subtraktion der auf diese Weise angepaßten π -Teilbande von der gemessenen 20° Emissionsbande erhält man die reine σ -Teilbande. Die σ - und π -Banden wurden zur Anpassung der Bandenform an die Zustandsdichte $N(E)$ durch E^2 dividiert (s. Formel (6.1) im theoretischen Teil).

Kapitel 7

Experimentelle Details

Bevor auf die Ergebnisse im einzelnen eingegangen wird, soll auf einige experimentelle Details hingewiesen werden, die vor allem die Präparation und die Handhabung der Proben während der Messungen betreffen.

7.1 Die Proben

Die für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten Proben der Graphit-Einlagerungsverbindungen wurden teils aus HOPG, teils aus Naturgraphit (Flocken) hergestellt¹. Die HOPG-Proben besaßen Abmessungen von $13 \times 18 \times 1 \text{ mm}^3$, die der Größe des Probenhalters entsprachen. Die HOPG-Proben wurden auf dem Probenhalter mit zwei Winkeln von oben und unten eingeklemmt, während die Graphit-Flocken, deren mittlere Größe bei ca. 1 mm^2 lag, teils mit Leitsilber, teils mit Wasserglas auf die Oberfläche des Probenhalters geklebt wurden. Untersucht wurden von den Donor-Graphit-Verbindungen die erste und zweite Stufe Graphit-Kalium (C_8K und C_{24}K). Von den Akzeptorverbindungen wurden einige Metallhalogenid-Graphitverbindungen unterschiedlicher Stufe ausgewählt.

7.1.1 Optimierung der Probenposition

Zur Erreichung der größtmöglichen Intensität war es erforderlich, die Probenposition relativ zur anregenden Strahlung und zur optischen Achse des Spektrometers zu optimieren. Diese Justierung, die für jeden eingestellten Abnahmewinkel neu erforderlich ist, wurde mit dem Manipulator durchgeführt. Dazu wurde der Detektor in die Position des Rowlandkreises gefahren, die dem Maximum der zu untersuchenden Emissionsbande entsprach. Nach Einstellung des gewünschten Abnahmewinkels wurde die Probe relativ zum Strahl $1/100 \text{ mm}$ -weise zunächst in x-Richtung bewegt und die Intensität über mehrere Messungen gemittelt. Nach Erreichen des Intensitätsmaximums in x-Richtung wurde das Verfahren für die y-Richtung wiederholt. Nachdem auch hier das Maximum der Intensität erreicht war, wurde die Probe auch in vertikaler Richtung verfahren um sicherzustellen, daß die Probe exakt parallel zu dieser Richtung steht. In der so optimierten Probenstellung wurden die jeweiligen Messungen im step-scanning-Verfahren durchgeführt.

¹Dr. Metz, Inst. f. Physikal. Chemie, Universität Hamburg
Dr. G. Nietfeld, Inst. f. Chemie, Universität Clausthal-Zellerfeld
Dr. Schlögl, Inst. f. Physik, Universität Basel

7.1.2 Handhabung der Proben während der Messung

Die Empfindlichkeit der Graphit-Einlagerungsverbindungen in Bezug auf Luftpfeinwirkung ist sehr unterschiedlich. Während viele Akzeptor-Graphitverbindungen zumindest über einen längeren Zeitraum als 'luftstabil' gelten[33], diffundiert bei den Donor-GICs das Interkalat unter Luftpfeinwirkung sofort heraus, was qualitativ durch einen Farbumschlag von 'gold' über 'blau' nach 'schwarz' beobachtet werden kann. Daher wurden die C_8K - und $C_{24}K$ - Proben erst innerhalb der mit Argon gefluteten Probenkammer aus ihrer ebenfalls mit Argon gefüllten Ampulle entnommen. Da die Proben schon zuvor innerhalb einer Glove-box auf einen Probenhalter montiert worden waren, mußten sie nur noch mit dem Haltestift in den Probenkopf des Manipulators gesteckt werden. Die Montagezeit konnte bei diesen luftempfindlichen Proben auf ca. 30 sec begrenzt werden. Nach Verschließen der Probenkammer wurde sofort mit dem Evakuieren der Probenkammer begonnen. Die Reinigung der Proben wurde in situ mit einer speziellen Vorrichtung durchgeführt. Auf dem Bedienflansch der Probenkammer befand sich ein Sichtfenster und eine über einen Wellenbalg in die Probenkammer hineingeführte Metallstange, an deren Ende eine scharfe Klinge befestigt war. Nach Erreichen eines Vakuums von wenigstens 1×10^{-6} Torr, sowie nach Meßzeiten von ca. 5 - 6 Stunden wurde durch Vorsichtiges Schaben eine dünne Oberflächenschicht abgetragen. Bei den aus Flockengraphit bestehenden Proben konnte dieses Verfahren nicht angewendet werden. Hier wurde durch Verschieben der Probe jeweils ein 'frischer Ausschnitt' in den Strahlengang gebracht. Nach ca. 12 Stunden Meßzeit wurden diese Proben erneuert.

Zur Kühlung der Proben wurde die Kühlvorrichtung des Manipulators verwendet. Diese Kühlvorrichtung besteht aus zwei gegenläufig gewickelten Edelstahlkapillaren, die auf der Vakuumseite in einen kleinen Vorratsbehälter münden. Durch die Spiralwicklung wird die freie Justierbarkeit des Manipulators gewährleistet. Vom Vorratsbehälter aus wird der Kältefluß mit einem Kupfergewebeband auf den Probenkopf und damit auf den Probenhalter übertragen. Zum Betrieb der Kühlvorrichtung wurde flüssiger Stickstoff aus einem Vorratsbehälter mit Überdruck durch die Kapillarleitung gepumpt. Nach etwa einer Stunde war eine Temperatur von -125° erreicht, die durch kontinuierliche Stickstoffzufuhr aufrecht erhalten wurde. Zur Kontrolle der Temperatur wurde in den Probenhalter ein Thermowiderstand eingepaßt. Die Temperaturmessung ergab, daß sich ohne Kühlung alle Proben während der Bestrahlung innerhalb einer Stunde lediglich von 32° C auf 40° C erwärmten. Nach den allgemeinen Betriebsbedingungen während der parasitären Meßschichten bei HASYLAB betrug die effektive Lebensdauer einer Ringfüllung ca. 45 - 60 Minuten. Die Füllzeit, während der der Beams hutter geschlossen blieb, betrug zwischen 5 und 10 Minuten. Innerhalb dieser Zeit sank die Probentemperatur wieder auf ihren Anfangswert von 32° C, sodaß davon ausgegangen werden konnte, daß die thermische Belastung der Proben im Synchrotronstrahl vernachlässigbar ist. Daher wurde mit Ausnahme einiger Einzelmessungen an den Donorverbindungen auf eine Kühlung der Proben verzichtet. Die bei ca. -150° C gemessenen C K-Spektren von C K und die bei Raumtemperatur aufgenommenen waren identisch.

7.2 C K-Emissionsbanden von reinem Graphit

Der im folgenden betrachtete Graphit dient als Ausgangs- und Referenzsubstanz für die zu untersuchenden Graphit-Einlagerungsverbindungen. Um sicherstellen zu können, daß die in den C K-Emissionsbanden der Graphit-Einlagerungsverbindungen auftretenden Effekte reelle Effekte auf Grund der Interkalation sind, erschien es notwendig, zunächst den reinen

Graphit unter identischen apparativen Bedingungen zu messen. Es wurden daher die C K-Emissionsbanden verschiedener Graphitpräparate auf den Grad ihrer Übereinstimmung überprüft. Untersuchungen der Winkelabhängigkeit der C K-Emission von reinem Graphit wurden auch von Beyreuther et al.[40], und kürzlich von Mansour und Schnatterly[62] unter Elektronenanregung durchgeführt. Zusätzlich werden auch diese Messungen für Vergleiche herangezogen.

Abb. 7.1 zeigt zunächst die C K-Banden der unterschiedlichen Graphitpräparate unter Abnahmewinkel von 20° (Abb. 7.1 oben) und 80° (Abb. 7.1 unten). Untersucht wurden zwei HOPG-Präparate, die in Abb. 7.1 mit HOPG (S) und (M) bezeichnet werden sowie eine Probe aus Naturgraphit-Flocken.

Das Maximum der unter 80° gemessenen C K-Banden lag um etwa 0.4 eV niedriger als das der von Beyreuther et al.[40] unter demselben Winkel gemessenen Bande. Der energetischen Lage der von Beyreuther gemessenen C K-Banden liegt eine Eichung anhand von M_C -Linien von Mo, Zr und Nb zu Grunde, sodaß diese als verläßlich gelten kann. Die ursprüngliche Energieskalierung der hier vorliegenden Messungen, die auf Justierdaten basiert, wurde daher entsprechend korrigiert.

Die in Abb. 7.1 oben dargestellten 20° -Spektren von unterschiedlichen Graphitpräparaten weisen untereinander lediglich geringfügige Unterschiede auf. Diese machen sich vornehmlich im hochenergetischen Bereich zwischen 278 eV und 285 eV durch unterschiedlich gute Auflösung der ersten Schulter bemerkbar. Beim HOPG (S) ist diese Schulter stärker ausgeprägt als bei Flockengraphit oder bei dem HOPG (M) Präparat. Alle übrigen Details werden in allen drei Spektren reproduziert.

Bei der unter 80° gemessenen Emissionsbande des HOPG (M) Präparats (Abb. 7.1 unten) ist der Bereich des Maximums im Vergleich zu den Emissionsbanden von HOPG (S) und Flockengraphit schmaler. Ein wesentlicher Unterschied betrifft die Steilheit des Anstiegs der Emissionsbanden im hochenergetischen Bereich zwischen 281 eV und 285 eV. Den flachsten Anstieg weist das Spektrum von HOPG (M) auf, während die Steigung der hochenergetischen Flanken bei der Flockengraphit-Probe und der HOPG (S) Probe wesentlich größer sind. Diese Unterschiede werden durch einen unterschiedlichen Orientierungsgrad der Proben verursacht. Einerseits ist die Orientierung der c-Achse in den verschiedenen Graphitpräparaten nicht gleich gut, wie durch nachträgliche Röntgenstrukturanalyse² nachgewiesen werden konnte. Andererseits wurde bei den HOPG-Proben durch die in-situ-Reinigung mit einer Klinge die Oberflächen gestört. Daher erfolgt die Emission aus endlich großen Probenbereichen effektiv mit einem anderen Abnahmewinkel als mit dem, der durch die Probenoberfläche vorgegeben ist. Nach den theoretischen Ausführungen in Abschnitt 6.1 macht sich eine Änderung des Abnahmewinkels auf Grund einer unterschiedlichen Probenorientierung vorzugsweise im hochenergetischen Teil der Emissionsbande bemerkbar, dort wo nur die π -Elektronen einen Beitrag liefern.

In Abb. 7.2 werden nun die C K-Emissionsbanden der HOPG (S) Probe (s. Abb. 7.1) denen der Autoren Beyreuther et al.[40] und Mansour und Schnatterly[62] zum Vergleich gegenübergestellt. Die von Mansour und Schnatterly in [62] benutzte Energieskala ist im Vergleich zu der von Beyreuther um etwa 0.4 eV in Richtung höherer Energien verschoben. Aus Gründen einer einheitlichen Darstellung wurde in Abb. 7.2 der Energiemaßstab von Beyreuther et al. herangezogen. Der Vergleich der in Abb. 7.2 (oben) dargestellten C K Emissionsbande (a) mit denen, die von Beyreuther et al. unter 15° (b) bzw. von Mansour und Schnatterly unter 10° (c) gemessen wurden, zeigt keine nennenswerten Abweichungen.

²Schlögl, private Mitteilung

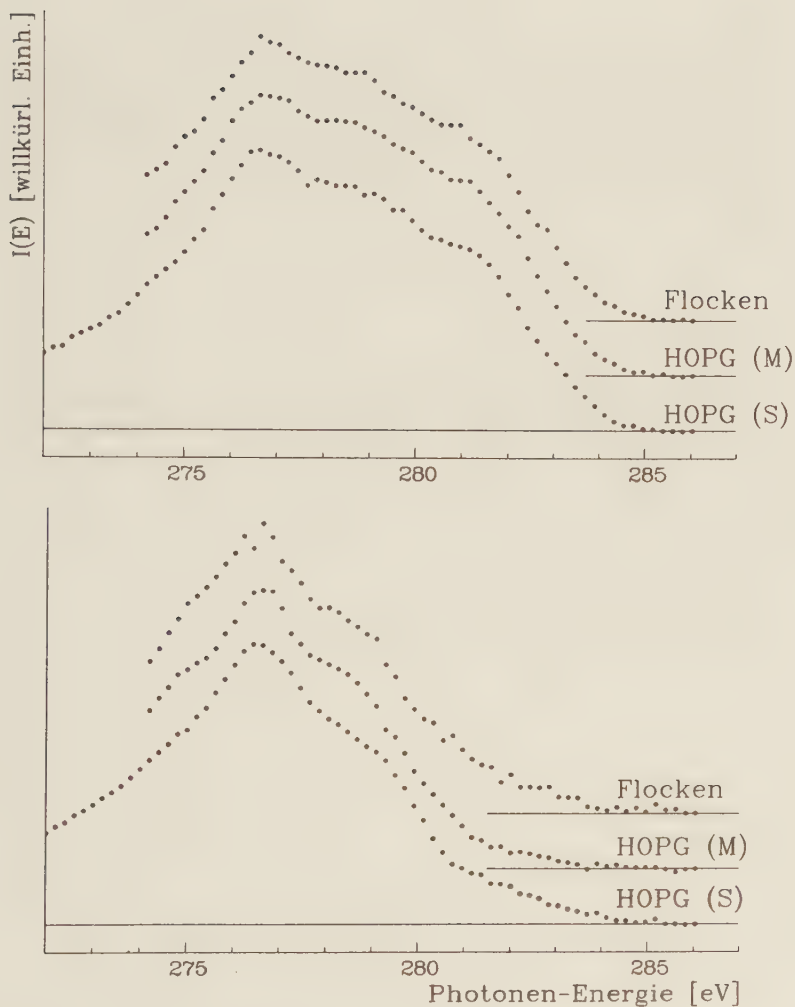


Abbildung 7.1: C K-Emissionsbanden von verschiedenen Graphitpräparaten unter Abnahmewinkeln von 20° (oben) und 80° (unten).

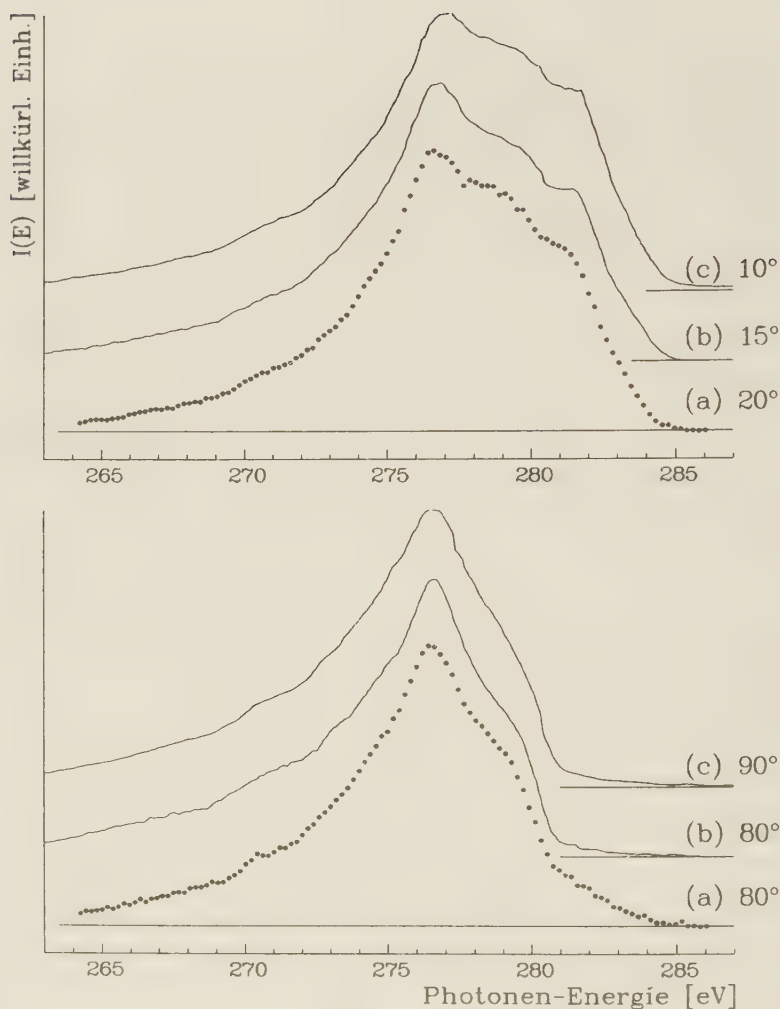


Abbildung 7.2: C K-Emissionsbanden von reinem Graphit nach Messungen verschiedener Autoren: (a) eigene Messung (HOPG (S)) aus Abb. 7.1, (b) Beyreuther et al.[40] und (c) Mansour und Schnatterly[62]. Die z. T. unterschiedlichen Abnahmewinkel sind jeweils neben den Meßkurven aufgeführt. Die Meßkurven (b) und (c) wurden durch Digitalisierung aus den zitierten Veröffentlichungen gewonnen.

Die im unteren Teil der Abbildung 7.2 dargestellten Emissionsbanden (a) - (c) weisen lediglich Unterschiede bzgl. ihrer Steigung im hochenergetischen Bereich zwischen 281 eV und 285 eV auf. Während die von Beyreuther et al. unter 80° gemessene C K-Bande (b) den flachsten Anstieg zeigt, ist bei der Messung von Mansour und Schnatterly selbst unter 90° im hochenergetischen Bereich eine von Null verschiedene Intensität vorhanden. Da bei einem Abnahmewinkel von 90° bei idealer Kristallorientierung der π -Anteil Null sein sollte, kann man davon ausgehen, daß auch die von Mansour und Schnatterly verwendete Graphitprobe eine starke Fehlordnung der c-Achse aufweist.

7.3 π - und σ -Banden von reinem Graphit

Da vor allem die unter 80° gemessenen C K-Emissionsbanden der Graphitproben auf Grund ihres verschiedenen Orientierungsgrads z. T. stark voneinander abweichen, muß überprüft werden, ob sich die Unterschiede in den gemessenen Spektren auch auf die π - und σ -Banden auswirken. Die Zerlegung der in Abb. 7.1 gezeigten C K-Emissionsbanden von HOPG (M) ist in Abb. 7.3 oben zu sehen, wobei die π - und σ -Teilbanden der HOPG (S) Probe als Referenzbanden gestrichelt dargestellt sind. Abb. 7.3 (unten) zeigt die Teilbanden von Flockengraphit. Diese Zerlegung wurde nach dem zuvor beschriebenen empirischen Verfahren durchgeführt. Die von Tegeler[11] vorgeschlagene Zerlegungsmethode unter Ausnutzung der Dipolvorfaktoren sowie unter Einbeziehung der Modifizierung für texturbelastete Proben (s. Abschn. 6.2.2) scheitert letztlich an der Unkenntnis experimenteller Daten für die Fehlorientierung, führt aber bei willkürlicher Annahme eines konkreten Wertes für den Orientierungsgrad zum selben Ergebnis. Andere Einflüsse wie z.B. Kontamination durch amorphen Kohlenstoff können daher ausgeschlossen werden. Die in Abb. 7.3 dargestellten σ - und π -Teilbanden der zwei weiteren Graphitproben HOPG (M) und Flockengraphit stimmen im Vergleich zu den jeweils gestrichelt dargestellten Teilbanden der Referenz-HOPG-Probe recht gut überein.

Geringfügige Abweichungen, die bei den im oberen Teil gezeigten Teilbanden auftreten, sind nicht zuletzt als Folge der z.T. erheblich unterschiedlichen Statistik der 20°- und 80°-Spektren zu sehen. Die Normierung der mit schlechterer Statistik gemessenen 80°-Spektren auf die 20°-Spektren und die anschließende Differenzbildung erhöht den Fehler gerade im Überlappungsbereich zwischen der σ - und der π -Bande. In Abb. 7.4 (oben) ist die aus den Messungen von Beyreuther et al. ermittelte π - und σ -Bande dargestellt, während analog dazu der untere Bereich von Abb. 7.4 die π - und σ -Bande zeigt, die aus den Messungen von Mansour und Schnatterly[62] erhalten wurde.

Die in Abb. 7.4 dargestellten π - und σ -Teilbanden (Punkte) der verschiedenen Autoren sind praktisch identisch mit denen von HOPG (S). Geringfügige Abweichungen im Bereich der niederenergetischen Flanken sind vermutlich auf unterschiedliche Subtraktion des Untergrunds in den Spektren durch die genannten Autoren zurückzuführen.

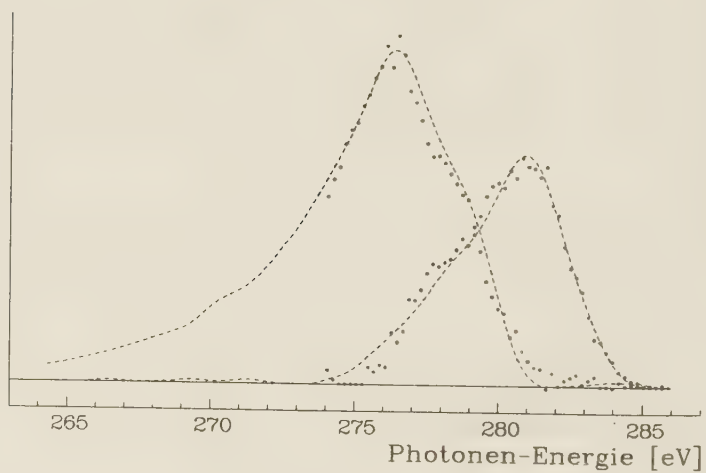
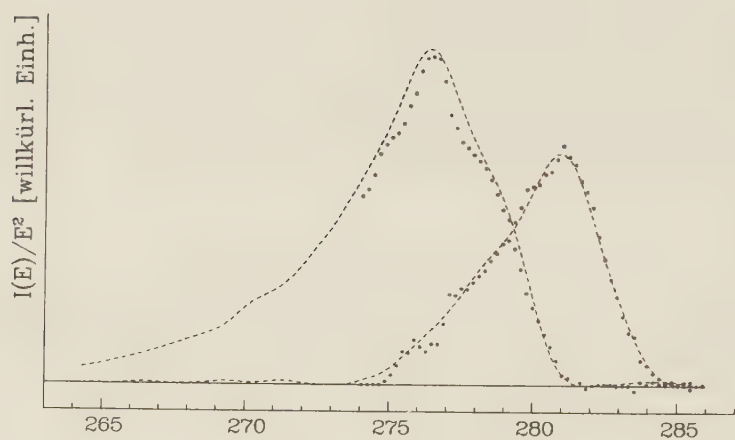


Abbildung 7.3: σ - und π -Banden von unterschiedlichen Graphitpräparaten: HOPG (M) (oben) und Naturgraphit-Flocken (unten). Die entsprechenden Teilbanden der HOPG (S) Probe sind zum Vergleich gestrichelt dargestellt.

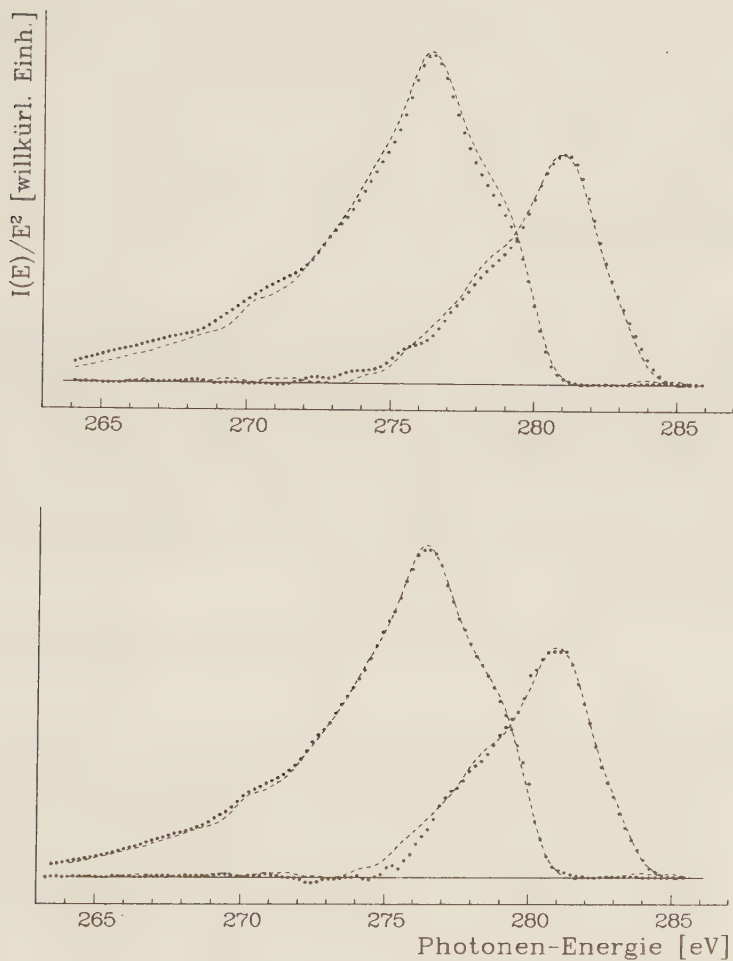


Abbildung 7.4: σ - und π -Banden von Graphit aus Messungen anderer Autoren: oben: Beyreuther et al.[40], unten: Mansour und Schnatterly[62]. Die entsprechenden Teilbanden von HOPG (S) Probe sind zum Vergleich gestrichelt dargestellt.

Kapitel 8

Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Untersuchungen der winkelabhängigen Röntgenemission von Graphit-Einlagerungsverbindungen diskutiert werden. Dabei erscheint eine Unterteilung in drei Hauptabschnitte sinnvoll. Zunächst werden die C K-Emissionsbanden der Donor-Graphitverbindungen C_8K und $C_{24}K$ behandelt. Aus dem Vergleich der π - und σ -Banden der Donor-GICs mit denen des reinen Graphits sollen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur dieser Verbindungen gezogen werden. Zu Vergleichszwecken werden auch Photoelektronenspektren herangezogen. Im Anschluß daran wird analog zum ersten Abschnitt die elektronische Struktur der Akzeptor-Graphitverbindungen anhand von C K-Emissionsbanden und Photoelektronenspektren diskutiert. Im letzten Abschnitt wird auf einige $C\ L$ -Emissionsbanden eingegangen, aus denen zusätzliche Informationen über die Metallchlorid-Graphitverbindungen gewonnen werden.

8.1 C K-Emissionsbanden der Donor-GICs C_8K und $C_{24}K$

Zunächst sollen die Unterschiede in den C K Emissionsbanden von reinem Graphit und der ersten und zweiten Stufe Kalium-Graphit aufgezeigt werden. Dazu werden diese zunächst untereinander und anschließend mit Messungen von Mansour und Schnatterly[63] verglichen. Auch die π - und σ Teilbanden von C_8K und $C_{24}K$ werden sowohl mit denen von reinem Graphit als auch mit den Ergebnissen von Mansour und Schnatterly verglichen. Die im Vergleich zum reinen Graphit in den σ - und π Banden auftretenden Unterschiede werden im Zusammenhang mit UPS Valenzbandspektren der ersten Stufe Kalium-Graphit am Schluß dieses Abschnitts diskutiert. Teilergebnisse aus diesem Kapitel wurden bereits vorab veröffentlicht[64].

In den Abbildungen 8.1 (oben) und (unten) sind die C K-Emissionsbanden von C_8K , $C_{24}K$ und reinem Graphit für die Abnahmewinkel 20° und 80° dargestellt. Wie aus Abb. 8.1 (oben) zu ersehen ist, weichen die bei 20° gemessenen C K-Emissionsbanden von C_8K und $C_{24}K$ erheblich von der für reinen Graphit ab. Auf der hochenergetischen Seite zeigt sich sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Stufe Graphit-Kalium ein neuer Peak, dessen Maximum bei etwa 283.6 eV liegt. Dieser Peak, der bei reinem Graphit nicht vorhanden ist, erinnert an die Struktur, die aus den Valenzbandspektren von Oelhafen et al.[4] bekannt ist. Die Intensität dieser Struktur nimmt bei der zweiten Stufe Graphit-Kalium merklich ab. In Richtung niedriger Energien stimmt der Verlauf der 20° -Emissionsbanden qualitativ mit dem für reinen Graphit überein.

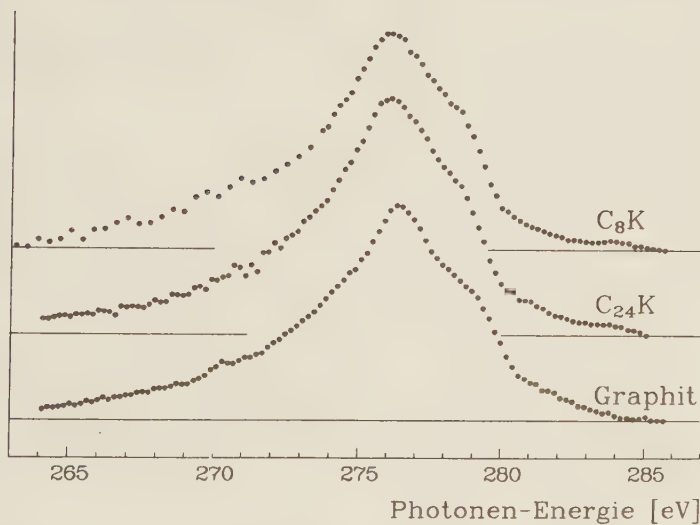
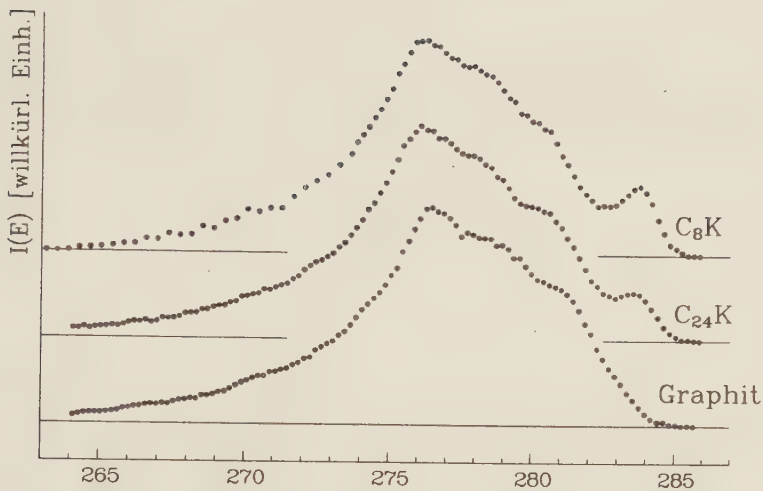


Abbildung 8.1: C K-Emissionsbanden von C_8K , $C_{24}K$ und reinem Graphit, gemessen unter einem Abnahmewinkel von 20° (oben) und 80° (unten).

Tabelle 8.1: Zählraten (Impulse/sec) im Maximum der C K-Banden, gemessen für reinen Graphit und die Donor-Graphitverbindungen C_8K und $C_{24}K$ unter Abnahmewinkeln von 20° und 80°

Substanz	Ausgangsmaterial	Imp./sec	
		20°	80°
Graphit	HOPG	94	17
C_8K	HOPG	57	11
$C_{24}K$	HOPG	77	12

Bei den in Abb. 8.1 (unten) dargestellten 80° -Emissionsbanden ändert sich auf Grund der Polarisationsabhängigkeit wie bei reinem Graphit die Form für C_8K und $C_{24}K$ erheblich. Die Struktur bei 283.6 eV tritt bei der ersten und zweiten Stufe Graphit-Kalium nur noch mit einer geringen Restintensität auf und ist einer schrägen Flanke im Energiebereich zwischen 281 und 284 eV überlagert. Die Steigung dieser Flanke ist bei $C_{24}K$ größer als bei C_8K ; im Vergleich zu reinem Graphit ist sie jedoch etwas geringer. Der Unterschied in den Flankensteigungen, der auch bei den verschiedenen Graphit-Präparaten beobachtet wurde, ist auf eine unterschiedliche Verteilung der c-Achsen in den Proben zurückzuführen (s. Abschn. 7.2). Danach ist der Orientierungsgrad in der ersten Stufe Graphit-Kalium größer als bei der zweiten. Auch im Vergleich zum reinen Graphit scheinen die beiden Graphit-Kalium Präparate besser geordnet zu sein.

In Abb. 8.2 sind die C K-Emissionsbanden von C_8K aus Abb. 8.1 - jeweils mit (a) bezeichnet - zusammen mit denen von Mansour und Schnatterly[63] (b) dargestellt. Die beiden 20° -Emissionsbanden von C_8K in Abb. 8.2 (oben) stimmen in allen Strukturdetails sehr gut überein. Die Intensität im Maximum dieser Struktur ist bei der eigenen Messung (a) in Abb. 8.2 (oben) im Vergleich zur entsprechenden Struktur in (b) geringer. Dieser Unterschied wird als Folge einer starken Fehlordnung in der Probe von Mansour und Schnatterly interpretiert. Offenbar wurde die Emissionsbande (b) effektiv unter einem flacheren Abnahmewinkel gemessen, was zu einer Intensitätserhöhung im hochenergetischen Bereich führt. Auch die in Abb. 8.2 (unten) dargestellte 90° -Bande (b), die im Vergleich zu der unter 80° gemessenen Emissionsbande (a) geringfügig breiter ist, weist im Energiebereich zwischen 281 und 284 eV eine größere Steigung als bei (a) auf, obwohl dort auf Grund der Abstrahlcharakteristik für Dipolstrahlung überhaupt keine Intensität hätte auftreten dürfen. Abgesehen von diesen unterschiedlichen strukturellen Einflüssen besteht zwischen den hier dargestellten C K Emissionsbanden und denen von Mansour und Schnatterly eine hervorragende Übereinstimmung.

Bei den Donor Graphitverbindungen C_8K und $C_{24}K$ werden im Vergleich zum reinen Graphit im Maximum der C K-Emissionsbande deutlich geringere Zählraten gemessen. Die folgende Abschätzung soll zeigen, daß diese Intensitätsabnahme bei C_8K und $C_{24}K$ gegenüber reinem Graphit auf die verringerte Kohlenstoffkonzentration in der Einlagerungsverbindung zurückzuführen ist.

In Tab. 8.1 sind die Zählraten für reinen Graphit, C_8K und $C_{24}K$ für beide Abnahmewinkel aufgelistet. Diese wurden über 5 - 6 Einzelmessungen von jeweils ca. 40 - 50 Sekunden Dauer gemittelt. Für die mit der Meßzeit exponentiell abnehmende Intensität des Synchrotron-

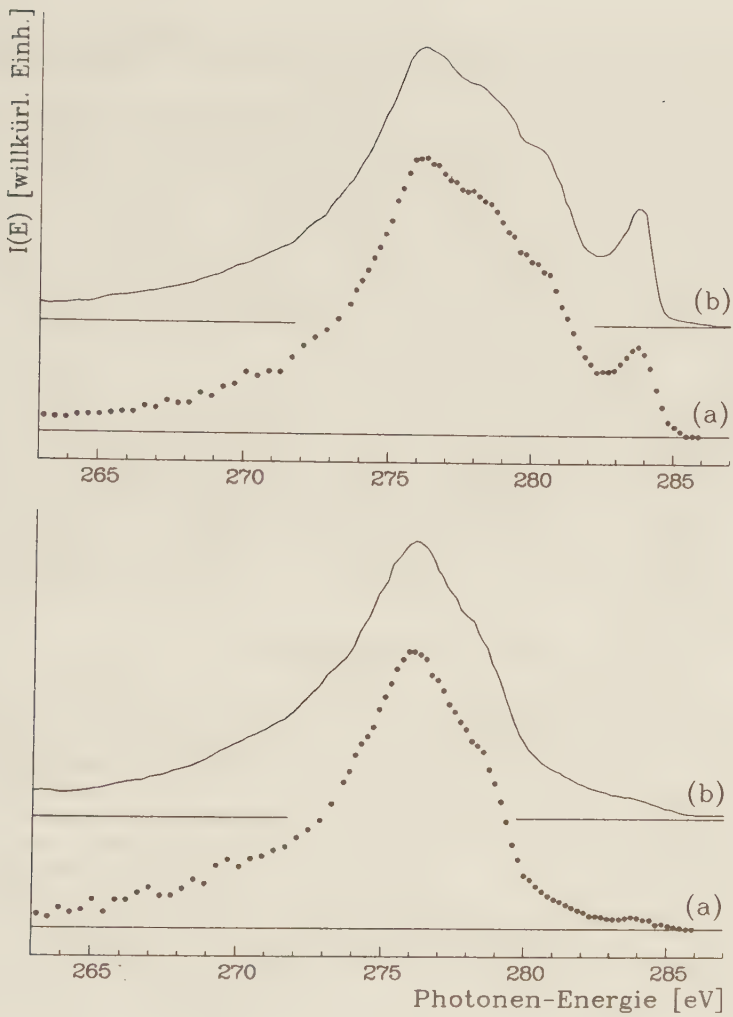


Abbildung 8.2: C K-Emissionsbanden von C_8K ; (a): eigene Messung bei Abnahmewinkeln von 20° (oben) und 80° (unten); (b): Messung von Mansour und Schnatterly[63] bei Abnahmewinkeln von 20° (oben) und 90° (unten).

strahls wurde ein zeitlicher Mittelwert angenommen, der nach Erfahrungswerten etwa $3/4$ der Maximalintensität beträgt. Wegen dieser Vereinfachung sind die ermittelten Zählraten mit einem Fehler zwischen 10% und 15 % behaftet.

Nach Henke et al.[60] sind die Absorptionskoeffizienten für Kalium und Kohlenstoff im Energiebereich zwischen etwa 200 und 1200 eV in ihrer Größe und Energieabhängigkeit vergleichbar. Auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses von Kalium zu Kohlenstoff von 1 : 8 bei der ersten Stufe und 1 : 24 bei der zweiten Stufe kann daher der Beitrag vom interkalierten Kalium zur Selbstabsorption vernachlässigt werden. Es wird daher angenommen, daß die für C_8K und $C_{24}K$ gemessene Intensität proportional zum Verhältnis der Kohlenstoffkonzentrationen von Graphit und Graphit-Kalium ist. Dies soll im folgenden gezeigt werden. Die In-plane-Struktur der Kohlenstoffschichten in den Einlagerungsverbindungen ist mit der im reinen Graphit identisch. Daher kann nach dem in Abschnitt (4.2.1) behandelten Stufenmodell die Konzentration der Kohlenstoffatome in einer Verbindung n -ter Stufe durch n/c_{GIC} angegeben werden, wobei c_{GIC} der Wiederholungsabstand (s. auch Tab. 4.1) ist. Die Kohlenstoffkonzentration im reinen Graphit ist $1/c_0$, wobei c_0 dem Abstand der benachbarten Graphitschichten von 3.35 Å entspricht. Multipliziert man die in Tab. 8.1 oben angegebenen Zählraten für reinen Graphit mit dem Verhältnis der Konzentrationen $n \cdot c_0/c_{GIC}$, so erhält man bei 20° pro Sekunde eine Zählrate von 58 Impulsen für C_8K und von 72 Impulsen für $C_{24}K$. Die entsprechenden Werte für 80° sind 10 Impulsen für C_8K bzw. 14 Impulsen für $C_{24}K$. Verglichen mit den tatsächlich für Graphit-Kalium gemessenen und in Tab. 8.1 dargestellten Zählraten ergibt sich im Rahmen der Fehlergrenzen eine sehr gute Übereinstimmung. Daraus kann geschlossen werden, daß die Stufenperiodizität in den verwendeten Proben recht gut eingehalten wird.

8.1.1 π - und σ -Banden von C_8K und $C_{24}K$

Die Zerlegung der winkelabhängig gemessenen Emissionsbanden in ihre σ - und π -Teilbanden erlaubt weitere Aussagen über die Veränderung der elektronischen Struktur von Graphit-Kalium im Vergleich zu reinem Graphit. Die praktische Durchführung der Zerlegung erfolgte nach der in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen empirischen Methode. Auf Grund geringer Selbstabsorptionseffekte bei Graphit-Kalium wurde auf eine entsprechende Korrektur verzichtet. Die Zählraten der unter 20° und 80° gemessenen Emissionsbanden von C_8K und $C_{24}K$ wurden sowohl untereinander als auch bzgl. der entsprechenden Emissionsbanden des reinen Graphits auf gleiche Intensitäten in einem gemeinsamen Meßpunkt im niederenergetischen Bereich bei etwa 274 eV normiert. Dabei wurde vorausgesetzt, daß bei dieser Energie nur noch σ -Zustände einen Beitrag liefern und daß der Einfluß des Interkalats auf die elektronische Struktur vernachlässigt werden kann. Die aus der Zerlegung resultierenden π - und σ -Teilbanden sind in Abb. 8.3 für C_8K (oben) und für $C_{24}K$ (unten) zu sehen. Die σ - und π -Banden von C_8K und $C_{24}K$ sind jeweils als durchgezogene Kurve dargestellt. Zum Vergleich werden die Teilbanden von reinem Graphit gestrichelt gezeigt. Im Energiebereich zwischen 263 eV und 285 eV können drei Teilbereiche unterschieden werden:

1. niederenergetischer Bereich zwischen 263 eV und 273 eV enthält nur σ -Zustände
2. mittlerer Bereich zwischen 274 eV und 281 eV weist eine Überlappung zwischen σ - und π -Zuständen auf
3. hocheenergetischer Bereich oberhalb 281 eV enthält nur noch π -Zustände

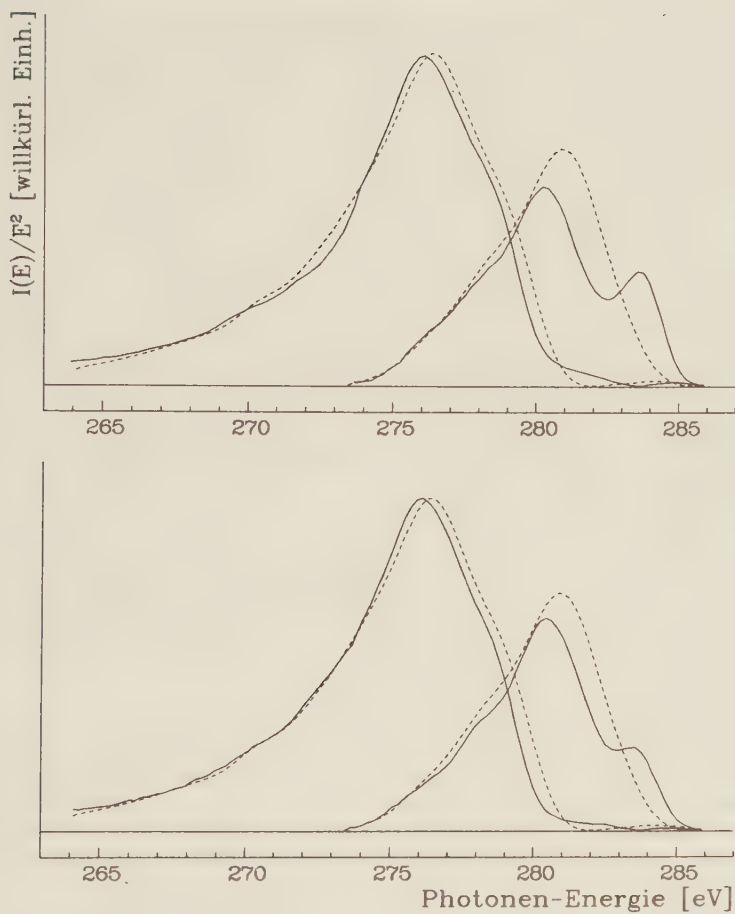


Abbildung 8.3: π - und σ -Teilbande von C_8K (oben) und $C_{24}K$ (unten). Die entsprechenden Banden von reinem Graphit sind gestrichelt dargestellt.

Aus Abb. 8.3 ist ersichtlich, daß im Vergleich zum reinen Graphit bei den σ - und π -Banden der ersten und zweiten Stufe Graphit-Kalium im wesentlichen in den Teilbereichen 2 und 3 Unterschiede vorliegen.

Zunächst ist festzustellen, daß der in den C K-Emissionsbanden von C_8K und $C_{24}K$ bei 283.6 eV auftretende Peak eindeutig π -Symmetrie besitzt. Reiner Graphit ist nach den zweidimensionalen Bandstrukturberechnungen ein 'Zero-Gap'-Halbleiter. Bindende und antibindende Zustände überlappen in einem Minimum der Zustandsdichte über einen Bereich von höchstens 0.01 eV. Die Zustandsdichte ist an dieser Stelle so klein, daß in der C K-Emissionsbande von reinem Graphit keine Fermikantenstruktur zu finden ist. Im Gegensatz dazu wird in Graphit-Kalium ein π -Leitungsband teilweise gefüllt, was zu einer Zunahme der Zustandsdichte im Bereich der Fermikante führt. In den vorliegenden Röntgenspektren von C_8K und $C_{24}K$ wird dies durch das Auftreten der zusätzlichen Struktur bei 283.6 eV deutlich. Die Form dieser Struktur wird sowohl apparativ als auch durch Lebensdauer-Verbreitungen verschmiert, so daß eine genaue Lokalisierung der Fermikante daher nicht möglich ist.

Die Hauptmaxima der π -Banden der ersten und zweiten Stufe Graphit-Kalium (280.1 eV) sind relativ zum Maximum der π -Bande des reinen Graphits (280.8 eV) in Richtung niedriger Photonenenergien verschoben. Die niederenergetischen Flanken der π -Banden von C_8K und $C_{24}K$ und reinem Graphit sind weitgehend identisch. Die Intensitäten im Maximum der π -Banden von C_8K und $C_{24}K$ sind im Vergleich zum reinen Graphit geringer. Diese Intensitätsänderung, die bei C_8K stärker als bei $C_{24}K$ auftritt, ergibt sich als Folge der eingangs beschriebenen gemeinsamen Normierung der C K-Emissionsbanden von Graphit und Graphit-Kalium im niederenergetischen Bereich. Eine gemeinsame Anpassung der π -Banden von Graphit und Graphit-Kalium z.B. bzgl. des Maximums wurde nicht durchgeführt, da diese durch nichts gerechtfertigt wäre. Die Maxima der σ -Banden von C_8K und $C_{24}K$ (beide bei 276.0 eV) sind ebenso wie die hochenergetischen σ -Flanken um etwa 0.3 eV im Vergleich zu denen von reinem Graphit (276.4 eV) in Richtung niedriger Energien verschoben, während die niederenergetischen σ -Flanken mit der des reinen Graphits vergleichbar sind. Wie Abb. 8.3 zeigt, sind die σ -Banden der ersten und zweiten Stufe Graphit-Kalium entsprechend schmaler. Der hochenergetische Einsatz der σ -Banden ist um etwa 1.5 eV zu höheren Energien verschoben. Zwischen 280.5 eV und 283.5 eV deutet sich eine schräge Flanke an, deren Steigung bei der ersten Stufe größer ist als bei der zweiten.

Der Abstand zwischen den Maxima der σ - und π -Banden verringert sich sowohl bei C_8K als auch bei $C_{24}K$ um ca. 0.5 eV im Vergleich zum entsprechenden Abstand bei reinem Graphit, der dort ca. 4.5 eV beträgt. Sowohl diese Abstandsänderung als auch die Intensitätsänderungen im Bereich der π -Banden zwischen 280 und 283 eV zeigen, daß die ursprüngliche Bandstruktur des reinen Graphits nicht mehr erhalten ist. Daher kann zumindest für die Donor Verbindungen C_8K und $C_{24}K$ ein Rigid-Band-Verhalten, das als Basis für einige theoretische Modelle benutzt wurde, ausgeschlossen werden. Während die Intensitätsänderungen in den π -Teilbanden eine Stufenabhängigkeit aufweisen, sind die bei der zweiten Stufe Graphit-Kalium beobachteten Verschiebungen von der gleichen Größe wie bei der ersten Stufe. Alle hier aufgezeigten Unterschiede verdeutlichen, daß eine erhebliche Wechselwirkung zwischen dem eingelagerten Kalium und dem Graphit-Wirtsgitter stattfindet.

Mansour und Schnatterly erhalten für C_8K aus ihrer Zerlegung eine π -Bande, deren Form erheblich von der in Abb. 8.3 (oben) abweicht, obwohl ihre gemessenen Emissionsbanden mit den vorliegenden identisch sind, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde. Es ist daher zu diskutieren, auf welche Ursachen diese Unterschiede zurückzuführen sind. Die niederenergetische Flanke der π -Bande von C_8K beginnt, wie man in Abb. 8.3 (oben) sieht,

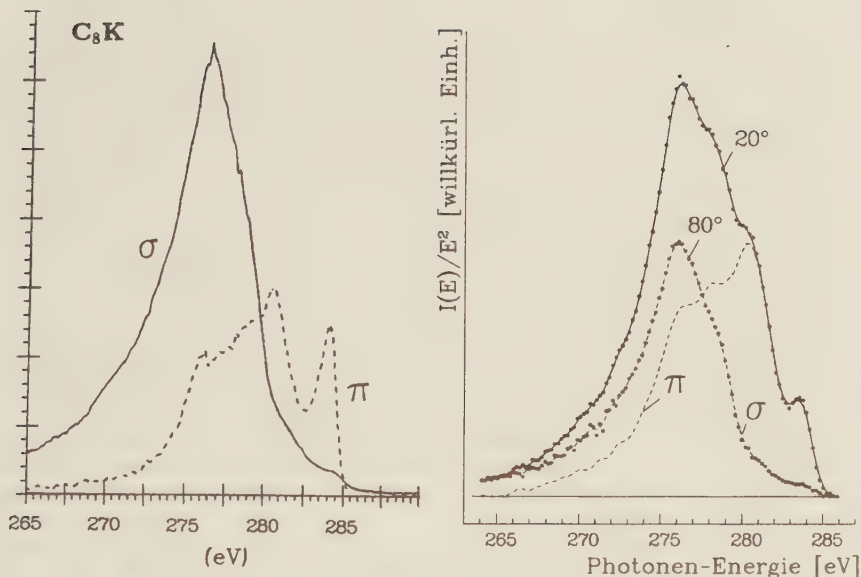


Abbildung 8.4: π - und σ -Bande für C_8K (unveränderte Originalabbildung nach Mansour und Schnatterly[63] (links)). C K-Emissionsbanden (Punkte) von $C_{24}K$ unter 20° und 80° und die daraus resultierenden π - und σ -Banden (gestrichelte Kurven) als Beispiel für eine 'fehlerhafte' Normierung (rechts). Dieses Ergebnis wurde in der Anfangsphase der Auswertung erhalten und später verworfen (weitere Erläuterungen s. Text).

bei etwa 273.5 eV und steigt bis 281 eV annähernd monoton an. Währenddessen erhalten Mansour und Schnatterly eine π -Bande, die wie Abb.8.4 (links) zeigt, im niederenergetischen Bereich wesentlich früher einsetzt und bei etwa 276.5 eV eine ausgeprägte Schulter besitzt. Ein solcher Flankenverlauf ergibt sich genau dann, wenn die gemessenen Emissionsbanden so zueinander normiert werden, daß ihre Intensitäten nur im äußersten niederenergetischen Bereich identisch sind, wie dies am Beispiel von $C_{24}K$ in Abb. 8.4 (rechts) demonstriert werden soll. Mit steigender Energie laufen die Flanken bis zum Maximum monoton auseinander. Durch die Differenzbildung der 'falsch' normierten Emissionsbanden erhält man eine π -Bande, die wie Abb. 8.4 zeigt, zu breit ist. Ebenfalls als Artefakt einer solchen Normierung entsteht auf der niederenergetischen Seite der π -Bande die Schulter, die keine physikalische Bedeutung besitzt.

8.1.2 Vergleich der π - und σ -Bande von C_8K mit UPS-Valenzbandspektren

Da die gemessenen C K-Emissionsbanden proportional zur Differenz der Bindungsenergien des core-Niveaus und der Valenzzustände sind, können Energieverschiebungen des core-Niveaus oder des Valenzbands allein nicht beobachtet werden. Die Lage des Fermi-Niveaus kann, bedingt durch die begrenzte Auflösung des Spektrometers, ebenfalls nicht festgelegt werden. Für eine weitere Interpretation werden daher zum Vergleich UPS-Valenzbandspektren¹ sowohl von C_8K als auch von reinem Graphit herangezogen, die bei einer Photonenenergie von 40.8 eV (He II) angeregt wurden.

In Abb. 8.5 (oben) sind die π - und σ -Banden von C_8K und reinem Graphit dargestellt. Die entsprechenden UPS-Spektren sind im unteren Teil der Abbildung zu sehen. Alle dort auftretenden charakteristischen Strukturen werden in Richtung zunehmender Energien fortlaufend mit A - D für C_8K und mit A' - D' für reinen Graphit gekennzeichnet.

In der Photoelektronenspektroskopie ergibt sich die jeweilige Lage der Fermi-Energie aus einer internen Kalibrierung bzgl. des Spektrometers und der Proben. Dabei ist es im allgemeinen üblich, die Energieskala der Photoemissionsspektren auf einen gemeinsamen Energie-Nullpunkt festzulegen, der der Fermi-Energie entspricht. Dieser Energie-Nullpunkt ist in den UPS-Spektren mit D bzw. D' für C_8K und Graphit angedeutet. Für den Vergleich mit den C K-Emissionsbanden wurden die UPS-Spektren so verschoben, daß die Energielagen der Strukturen A und A' mit den jeweiligen Maxima der σ -Banden übereinstimmen. Es wurde dabei angenommen, daß die UPS-Strukturen A und A' überwiegend durch σp -Elektronen des Graphits verursacht werden.

Im Vergleich zum reinen Graphit ist die Intensität im UPS(He II)-Spektrum von C_8K zwischen A und B erheblich geringer. Es ist nicht eindeutig klärbar, ob die mit B bezeichnete UPS-Struktur einem schwachen Beitrag des Interkalats Kalium zuzuordnen ist oder ob nicht - wirkungsquerschnittsbedingt - ein Rückgang der σ -Zustandsdichte als Ursache angesehen werden muß. Die energetische Lage der Struktur B im UPS-Spektrum entspricht gerade der der hochenergetischen Schulter der σ -Bande.

Den Maxima der in Abb. 8.5 (oben) dargestellten π -Banden von C_8K und reinem Graphit entsprechen die mit C und C' gekennzeichneten intensitätsschwachen Schultern in den UPS(He II) Spektren. Die Intensität bei C und C' ist, bedingt durch den kleineren Wirkungsquerschnitt für π -Elektronen, verhältnismäßig gering. Auch die Fermikantenstruktur D tritt für C_8K im UPS-Spektrum mit geringerer Intensität als in der C K-Emissionsbande auf. Diese Struktur D wurde von Oelhafen et al.[4] zunächst den K 4s-Zuständen zugeordnet. Anhand der Zerlegung der C K-Emissionsbanden kann dagegen eindeutig festgestellt werden, daß diese Struktur π -Charakter besitzt. Die UPS-Struktur C von C_8K ist, wie Abb. 8.5 zeigt, gegenüber der vergleichbaren Struktur C' im He II-Spektrum von reinem Graphit um 0.7 eV in Richtung niedriger Energien verschoben. Diese Verschiebung ist in Größe und Richtung identisch mit der, die man auch zwischen den Maxima der π -Banden von C_8K und reinem Graphit beobachtet. Damit werden die in den Röntgenspektren beobachteten Abstandsänderungen zwischen den Maxima der π - und σ -Bande durch die UPS-Spektren bestätigt.

Die UPS-Spektren von C_8K und Graphit in Abb. 8.5 (unten) zeigen, daß die Fermikante D von C_8K relativ zur obersten Valenzbandkante D' im reinen Graphit in Richtung höherer Energien verschoben ist. Diese Verschiebung der Fermi-Energie ist ein weiterer Hinweis auf die Zunahme der Zustandsdichte in Graphit infolge einer Übertragung von Elektronen vom

¹Schlögl, private Mitteilung

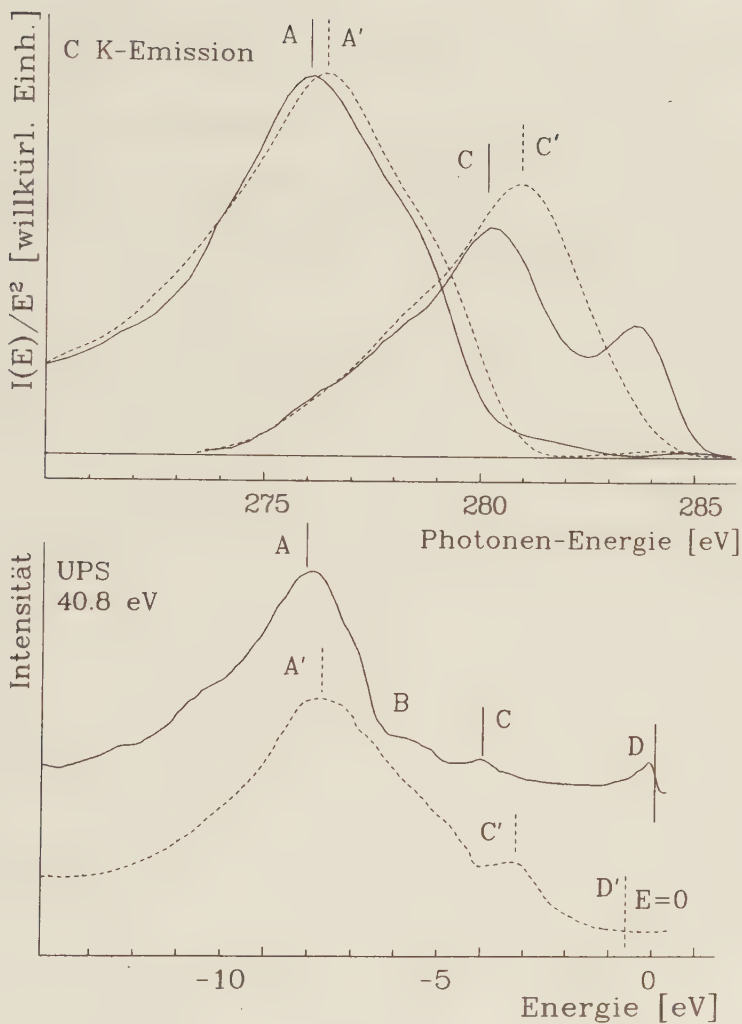


Abbildung 8.5: C K-Emissionsbanden (σ und π) (oben) und UPS(He II)-Spektren von C_8K und reinem Graphit. Die π - und σ -Bande, sowie das UPS-Spektrum von C_8K sind als durchgezogene Kurven, die von reinem Graphit gestrichelt dargestellt. Die charakteristischen Strukturen sind mit A - D für C_8K und mit A' - D' für reinen Graphit gekennzeichnet.

eingelagerten Kalium. Diese Information wurde erst durch die Darstellung sowohl der UPS-Spektren als auch der π - und σ -Banden von Graphit und C_8K bzgl. einer gemeinsamen Energieskala zugänglich.

8.2 C K-Emissionsbanden der Akzeptor-GICs

Im folgenden sollen die C K-Emissionsbanden von einigen Akzeptor-GICs sowohl untereinander als auch mit denen von reinem Graphit verglichen werden um analog zu den Donor-GICs Aufschluß über die elektronische Struktur zu gewinnen. Dabei wird zunächst auf die Originalmessungen eingegangen. Detailliertere Informationen sollen aus der Zerlegung dieser C K-Emissionsbanden in ihre π - und σ -Teilbanden erhalten werden.

Die Emissionsbanden von Graphit interkaliert mit SbF_5 , $SbCl_5$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BiCl_3$ und $InCl_3$, die unter Abnahmewinkeln von 20° und 80° gemessen wurden, sind in Abb. 8.6 und 8.7 von oben nach unten dargestellt. Die jeweils unterste Emissionsbande ist die von reinem Graphit. In Klammern sind neben den jeweiligen Spektren Stufenindex und Ausgangsgraphit der Verbindung angegeben, wobei HOPG mit H und Naturgraphit mit N bezeichnet werden. Auf Grund der geringen Intensität der Fluoreszenzstrahlung und der begrenzten Meßzeit liegt der statistische Fehler bei 3 % bis 5 %.

Wie Abb. 8.6 zeigt, weichen die unter 20° gemessenen C K-Emissionsbanden nur sehr wenig voneinander ab. Gegenüber dem reinen Graphit sind ebenfalls nur geringe Unterschiede erkennbar. Die hochenergetischen Flanken zwischen 282 eV und 284 eV sind bei den ersten Stufen $AlCl_3$ - und $FeCl_3$ -Graphit sowie der 4. Stufe $SbCl_5$ - und SbF_5 -Graphit im Vergleich zum reinen Graphit steiler. $AlCl_3$ -Graphit zeichnet sich von allen anderen Verbindungen durch eine stark ausgeprägte Schulter bei 281.5 eV aus. Im Bereich des Hauptmaximums zwischen 276 eV und 278 eV sind die 20° -Banden im Vergleich zum reinen Graphit verbreitert. Im Gegensatz zu der Donorverbindung Graphit-Kalium wird unter 20° keine markante Fermikantenstruktur in den Emissionsbanden beobachtet.

Hauptunterscheidungsmerkmal der unter 80° gemessenen C K-Emissionsbanden ist, wie Abb. 8.7 zeigt, ein unterschiedlicher Anstieg der hochenergetischen Flanken zwischen 281 eV und 284 eV. Die 4. Stufe $SbCl_5$ -Graphit (HOPG-Probe) weist die mit Abstand geringste Steigung auf, während die beiden Präparate der ersten Stufe $FeCl_3$ -Graphit (HOPG und Naturgraphit) einen besonders starken Flankenanstieg zeigen. Dieser Effekt wurde schon zuvor in geringerem Maße sowohl bei unterschiedlichen Präparaten von reinem Graphit als auch bei Graphit-Kalium beobachtet und auf eine statistische Verteilung der c -Achsen in den Proben zurückgeführt. Dies ist in Übereinstimmung mit Erfahrungen bei Röntgenstrukturuntersuchungen [33], wonach insbesondere niedrigere Stufen von Akzeptorverbindungen im Vergleich zu reinem Graphit stark fehlgeordnet sind.

Der Anstieg der Flanken verläuft zwischen 281 eV und 284 eV nicht bei allen Verbindungen monoton. Bei einzelnen Verbindungen sind zusätzliche schwache Strukturen im Bereich dieser Flanke zu erkennen. Sie treten bei der 1. Stufe $AlCl_3$ -Graphit und der 4. Stufe $SbCl_5$ -Graphit in Erscheinung, während bei den übrigen Verbindungen in ähnlicher Weise wie beim reinen Graphit, die Flanke annähernd linear zu höheren Energien hin abfällt. Der Bereich des Hauptmaximums ist, wie bei den 20° -Banden verbreitert.

Im vorangehenden Abschnitt wurde eine eindeutige Stufenabhängigkeit der gemessenen Zählraten bei der Donorverbindung Graphit-Kalium festgestellt. Analog dazu soll überprüft werden, ob die Zählraten der Akzeptorverbindungen ebenfalls eine Stufenabhängigkeit zeigen. In Tabelle 8.2 (a) sind die Zählraten, gemessen im Maximum der C K Emissionsbanden, für

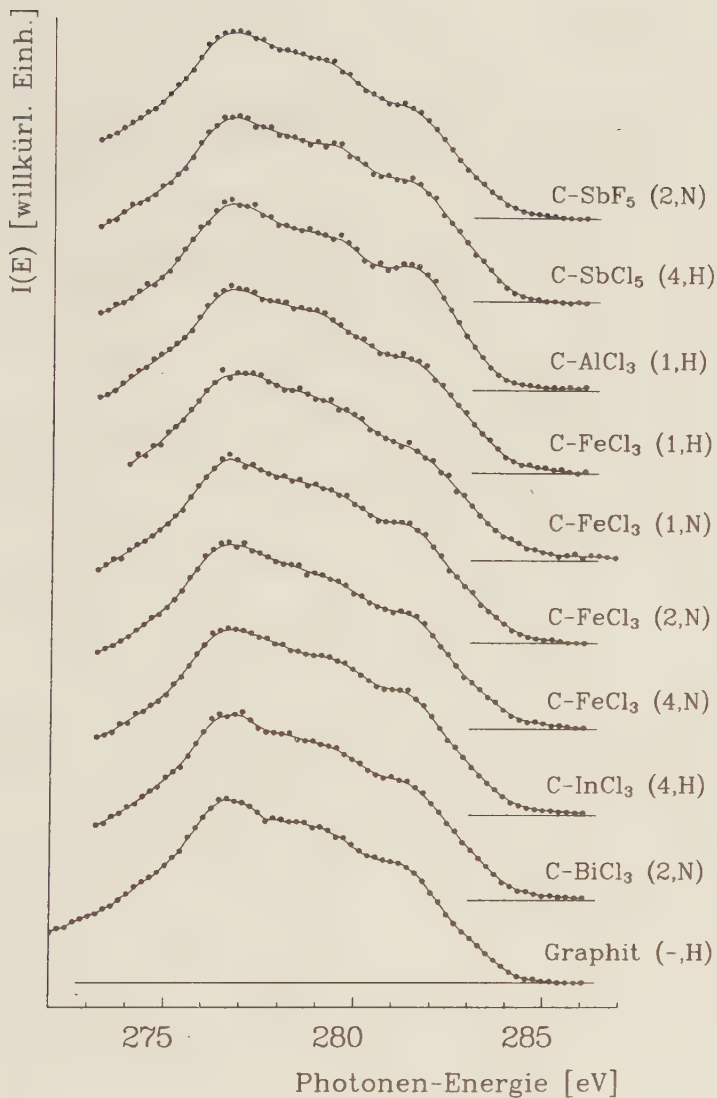


Abbildung 8.6: C K-Emissionsbanden von Akzeptor-GICs, gemessen unter Abnahmewinkeln von 20° . Stufenindex der Verbindung und Ausgangsgraphit, mit H für HOPG und N für Naturgraphit bezeichnet, sind in Klammern angegeben.

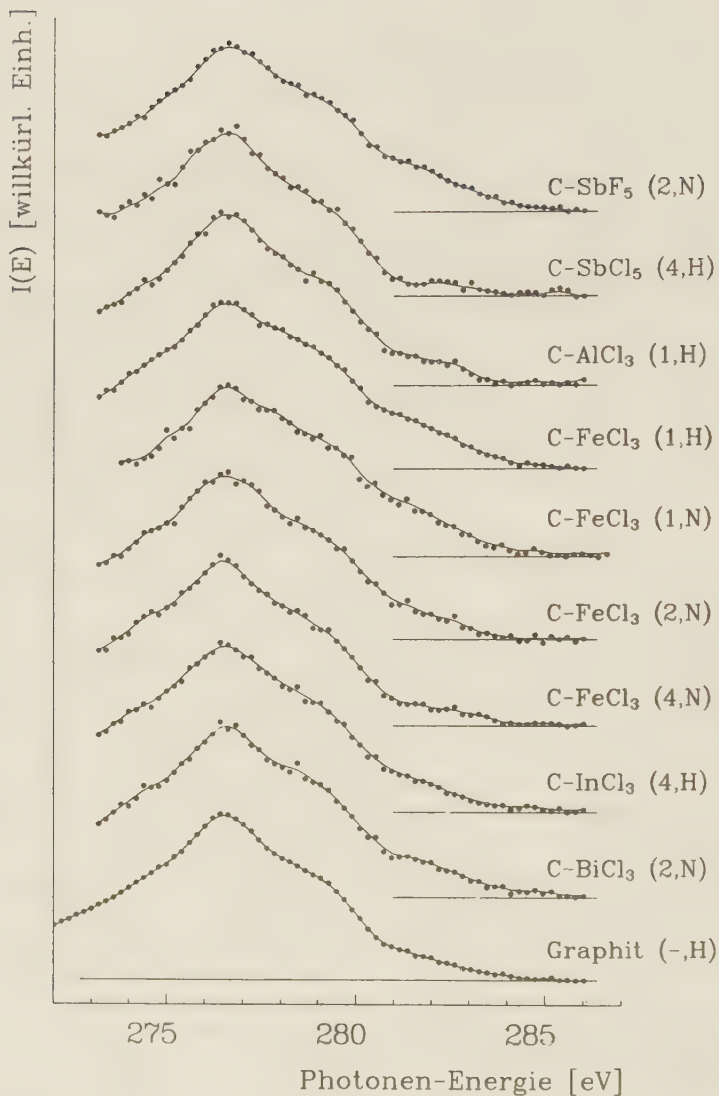


Abbildung 8.7: C K-Emissionsbanden von Akzeptor-GICs, gemessen unter Abnahmewinkeln von 80° . Stufenindex der Verbindung und Ausgangsgraphit, mit H für HOPG und N für Naturgraphit bezeichnet, sind in Klammern angegeben.

Tabelle 8.2: (a): Zählraten, gemessen im Maximum der C K-Emissionsbanden von Akzeptor-Graphitverbindungen, (b): Zählraten nach einer theoretischen Abschätzung, weitere Erläuterungen s. Text).

Substanz	Stufe	Ausgangsmaterial	(a)		(b)	
			Imp./sec		Imp./sec	
			20°	80°	20°	80°
Graphit	-	HOPG	94	17		
C-FeCl ₃	1	HOPG	11	4	21	4
C-FeCl ₃	1	Naturgraphit	17	4	21	4
C-FeCl ₃	2	Naturgraphit	31	6	38	7
C-FeCl ₃	4	Naturgraphit	50	11	58	11
C-BiCl ₃	2	Naturgraphit	26	6	38	7
C-InCl ₃	4	HOPG	56	10	58	11
C-AlCl ₃	1	HOPG	14	2	21	4
C-AlCl ₃	1	Naturgraphit	16	3	21	4
C-SbCl ₅	4	HOPG	40	10	55	10
C-SbF ₅	2	Naturgraphit	27	5	34	6

alle untersuchten Akzeptorverbindungen aufgelistet. In den mit (b) gekennzeichneten Spalten der Tabelle 8.2 sind die Werte dargestellt, die aus den Zählraten für reinen Graphit unter Berücksichtigung der verringerten Kohlenstoff-Konzentration analog zu dem in Abschnitt 8.1 beschriebenen Verfahren berechnet wurden. Die Absorptionskoeffizienten der meisten an den Metallhalogenid-Graphitverbindungen beteiligten Elemente sind nach Henke et al.[60] von ihrer Größe und Energieabhängigkeit im Intervall zwischen 200 und 1200 eV vergleichbar. Daher wurde eine zusätzliche Intensitätsabschwächung auf Grund von Absorption durch das Interkalat entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen bei der Abschätzung einbezogen. Die Übereinstimmung der gemessenen Zählraten (s. Tabelle 8.2 (a)) mit denen, die aus der Abschätzung erhalten wurden (b), ist im Vergleich zu den Donor-Verbindung Graphit-Kalium schlechter. Als Ursache dafür wird angenommen, daß die Proben aus einem Gemisch der angegebenen Stufe mit Anteilen höherer und niederer Stufen bestanden. Diese für die Akzeptorverbindungen typische Neigung zur Stufeninhomogenität [33] konnte bei einigen Verbindungen auch röntgenographisch nachgewiesen werden. Dennoch wird eine Stufenabhängigkeit der im Maximum der C K-Emissionsbande gemessenen Intensität beobachtet. Mittelt man die Zählraten von verschiedenen Proben mit gleichem Stufenindex, so erhält man für eine 'erste Stufe' pro Sekunde 14 Impulse, für eine zweite Stufe 28 Impulse und für eine 4. Stufe 48 Impulse, was ungefähr das Verhältnis von 1 : 2 : 4 widerspiegelt.

8.2.1 Die π - und σ -Banden der Akzeptorverbindungen

Das unterschiedliche Erscheinungsbild für Donor- und Akzeptor-GICs, auf das schon im Abschnitt über die Struktur der Interkalationsverbindungen hingewiesen wurde, wird auch bei der Untersuchung der Röntgenspektren dieser Verbindungen deutlich. Donorverbindungen besitzen im allgemeinen eine recht gut geordnete Struktur, die annähernd als modellhaft angesehen werden kann. Demgegenüber liegt mit den Akzeptorverbindungen eine Substanzklasse vor, deren Struktur sich nicht nur von einer zur anderen Verbindung, sondern auch innerhalb eines Präparats unterscheidet. Diese Eigenart, auf die schon in Abschnitt 4.2.4 hingewiesen wurde, erschwert die Interpretation von Meßergebnissen einerseits wegen geringer Reproduzierbarkeit der Proben, andererseits dadurch, daß mit jeder physikalischen Meßmethode stets über Probenbereiche mit unterschiedlicher Zusammensetzung integriert wird. Bei der Zerlegung der vorliegenden C K-Emissionsbanden, gemessen unter 20° und 80° in ihre σ - und π -Teilbanden wird dieses den Akzeptorverbindungen eigene Verhalten deutlich.

Die Zerlegung der 20°- und 80°-Banden erfolgte nach der in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Methode. Auf eine Korrektur bzgl. der Selbstabsorption wurde verzichtet. Dieser Effekt hängt nicht nur von der Absorption des Graphits allein, sondern auch von der Absorption der im Interkalat vertretenen Elemente ab. Nach den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt wird angenommen, daß deren Beitrag auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses in der jeweiligen Verbindung eine untergeordnete Rolle spielt und daher vernachlässigt werden kann. Der Anteil der Kohlenstoff-Absorption ist wegen der in niedrigen Stufen verringerten Konzentration der Kohlenstoffatome geringer als bei reinem Graphit.

Die Anpassung der bei 20° und 80° gemessenen Emissionsbanden sowohl untereinander als auch relativ zu denen des reinen Graphits wurde bzgl. nur eines gemeinsamen Meßpunkts (bei etwa 274 eV) im Bereich der niederenergetischen Flanke durchgeführt.

Zunächst werden die bei den untersuchten Metallchlorid-GICs im Vergleich zum reinen Graphit auftretenden charakteristischen Veränderungen im einzelnen aufgelistet. Die Phänomene, die reproduzierbar in den π - und σ -Banden aller Akzeptor-GICs auftreten, werden zusammengefaßt und als Grundlage zur Diskussion der elektronischen Struktur benutzt. Weitere Hinweise auf die Wechselwirkung zwischen Graphit und dem Interkalat sollen durch Vergleich der bisher einzigen verfügbaren UPS-Valenzbandspektren von $AlCl_3$ -Graphit gewonnen werden.

Die σ - und π Teilbanden der Metallhalogenid-Verbindungen sind nacheinander in den Abbildungen 8.8 - 8.11 dargestellt. Zum Vergleich werden σ - und π -Teilbanden für reinen Graphit (HOPG (S) aus Abb. 7.3 und 7.4) in allen Abbildungen (gestrichelt) dargestellt.

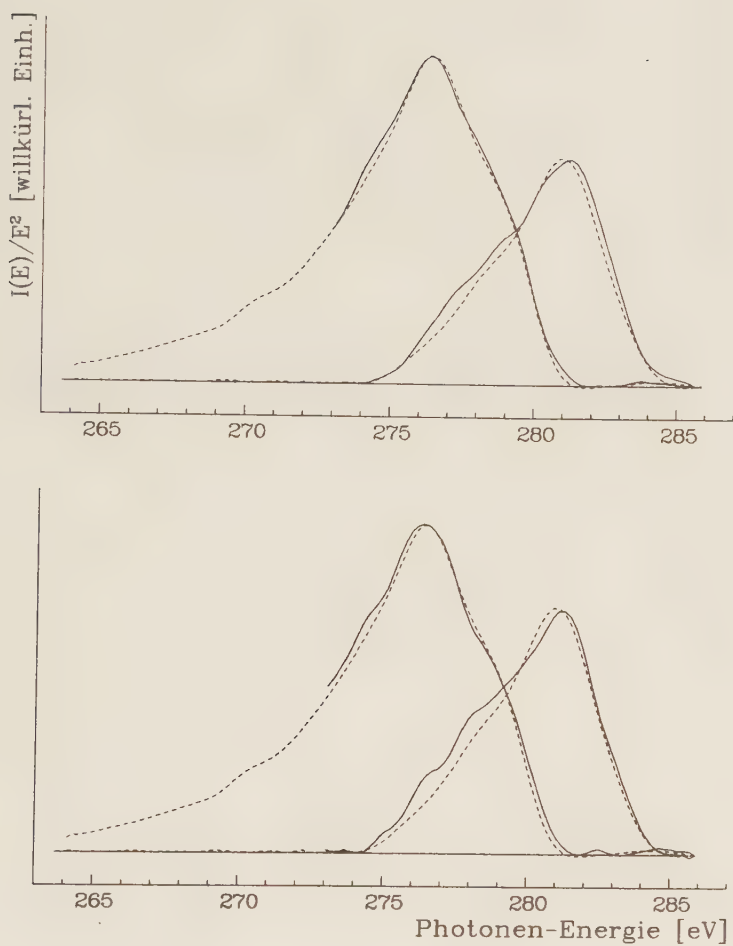


Abbildung 8.8: π - und σ -Bande von $FeCl_3$ -Graphit, 1. Stufe, HOPG (oben) und 2. Stufe, Naturgraphit (unten). Die entsprechenden Teilbanden für reinen Graphit sind gestrichelt dargestellt.

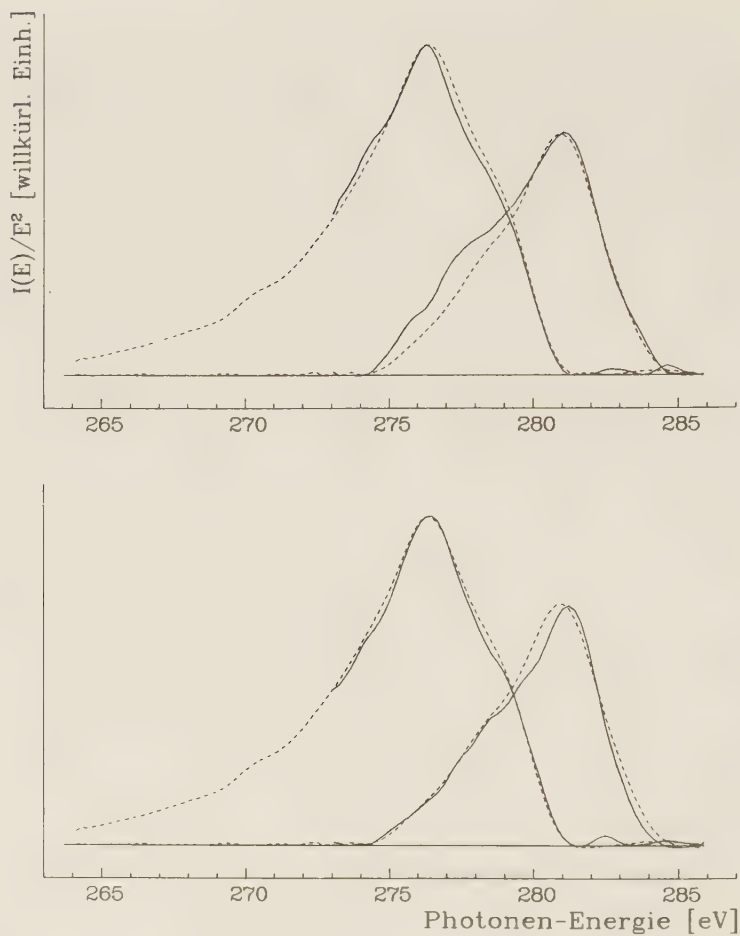


Abbildung 8.9: π - und σ -Bande von $FeCl_3$ -Graphit, 4. Stufe, Naturgraphit (oben) und $AlCl_3$ -Graphit, 1. Stufe, HOPG (unten). Die entsprechenden Teilbanden für reinen Graphit sind gestrichelt dargestellt.

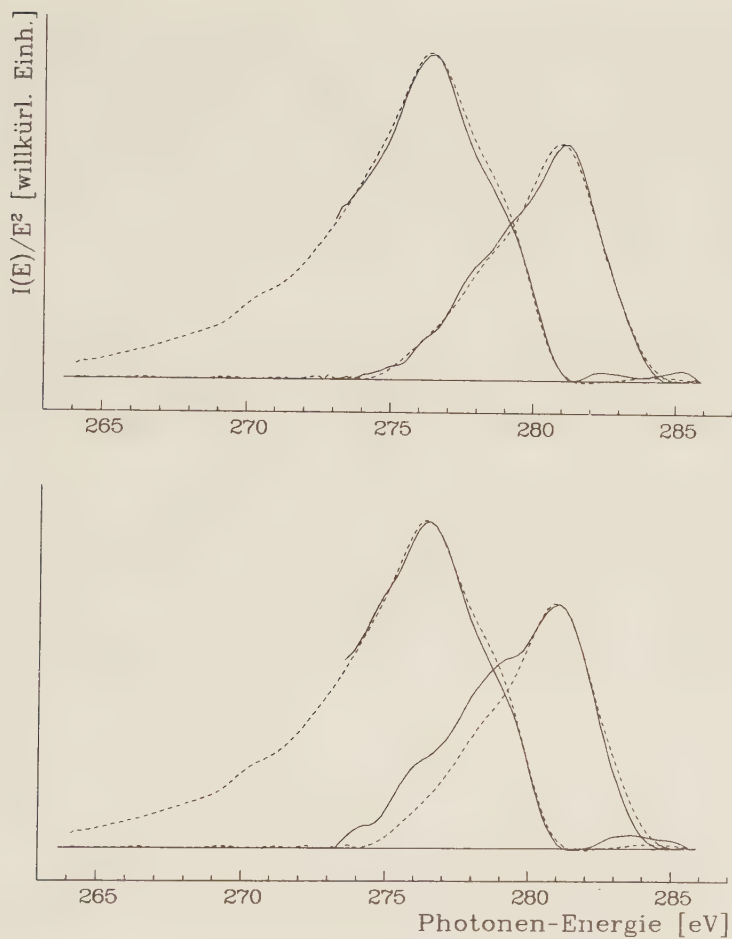


Abbildung 8.10: π - und σ -Bande von $SbCl_5$ -Graphit, 4. Stufe, HOPG (oben) und SbF_5 -Graphit, 2. Stufe, Naturgraphit (unten). Die entsprechenden Teilbanden für reinen Graphit sind gestrichelt dargestellt.

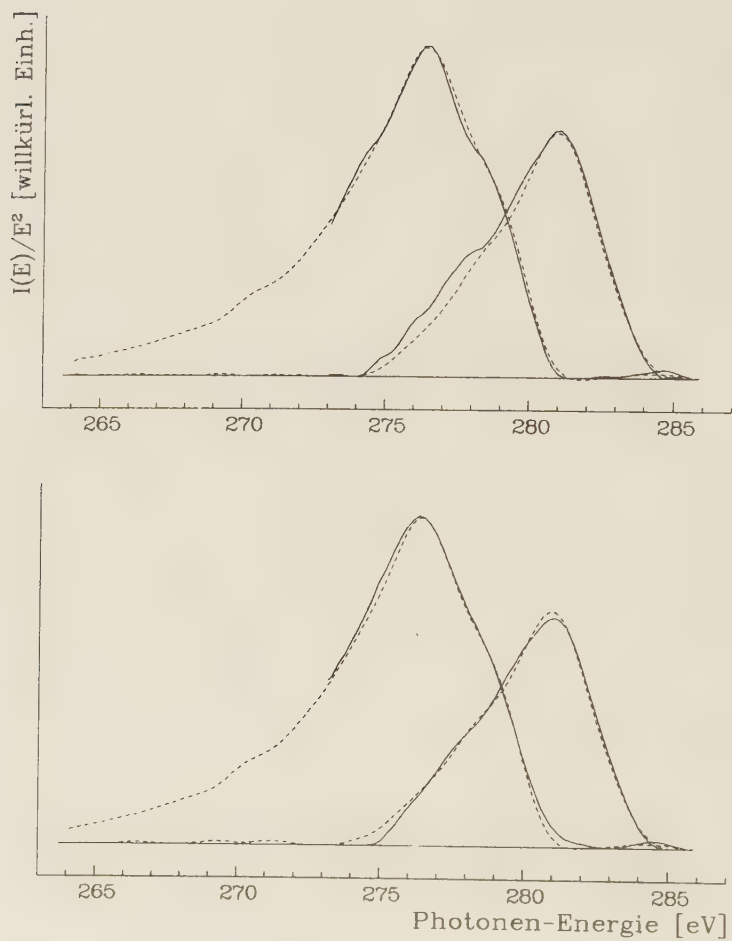


Abbildung 8.11: π - und σ -Bande für BiCl_3 -Graphit, 2. Stufe, Naturgraphit (oben) und InCl_3 -Graphit, 4. Stufe, HOPG (unten). Die entsprechenden Teilbanden für reinen Graphit sind gestrichelt dargestellt.

FeCl₃-Graphit, 1. Stufe: Bei der ersten Stufe *FeCl₃-Graphit* (Abb. 8.8 (oben)) beschränken sich die Veränderungen gegenüber Graphit im wesentlichen auf den Bereich der π -Bande. Der Anstieg der hochenergetischen Flanke ist steiler. Das Maximum der π -Bande ist um ca. 0.3 eV in Richtung höherer Photonenenergien verschoben. Der Einsatz der hochenergetischen Flanke ist im Gegensatz allen anderen Verbindungen ebenfalls in Richtung höherer Photonen-Energien verschoben. Die niederenergetische Flanke der π -Bande ist im Bereich zwischen 275.5 eV und 279.5 eV modifiziert. Die σ -Bande zeigt einen Verlauf, der mit der σ -Bande des reinen Graphits weitgehend übereinstimmt. Geringe Unterschiede, die im Bereich des hochenergetischen Einsatzes und der niederenergetischen Flanke der σ -Bande auftreten, wurden z.B. auch bei dem Vergleich zwischen HOPG (S) und Naturgraphit (s. Abschn. 7.3) festgestellt.

FeCl₃-Graphit, 2. Stufe: Bei der π -Bande der 2. Stufe *FeCl₃-Graphit* (Abb. 8.8 (unten)) ist die Verschiebung des π -Maximums im Vergleich zur ersten Stufe *FeCl₃-Graphit* etwa von gleicher Größe. Der Anstieg der hochenergetischen π -Flanke ist dagegen nahezu identisch mit dem, der bei Graphit beobachtet wird. Die niederenergetische Flanke ist, verglichen mit der der ersten Stufe, stärker strukturiert. Die σ -Bande ist im Vergleich zum reinen Graphit und zur ersten Stufe *FeCl₃-Graphit* etwas breiter.

FeCl₃-Graphit, 4. Stufe: Die π -Bande der 4. Stufe *FeCl₃-Graphit* (Abb. 8.9 (oben)) weist im Energiebereich zwischen 281 eV und 285 eV nur noch kleine Unterschiede auf, die sich auf den Bereich des Maximums beschränken. Gegenüber der 1. und 2. Stufe *FeCl₃-Graphit* ist eine weitere Intensitätszunahme bei den Strukturen auf der niederenergetischen Flanke zu erkennen. Die σ -Bande ist zwischen 274 eV und 278 eV schmaler, während sie oberhalb 278 eV wieder mit der des reinen Graphits identisch ist. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, daß derartige Unterschiede bei dem Vergleich zwischen Flocken-Graphit und der HOPG (S)-Probe (s. Abschn. 7.3) festgestellt wurden und daher nicht als 'Effekt' der Interkalation angesehen werden können.

AlCl₃-Graphit, 1. Stufe: Bei der ersten Stufe *AlCl₃-Graphit* (Abb. 8.9 (unten)) ist die hochenergetische Flanke der π -Bande im Vergleich zum reinen Graphit steiler. Ihr Einsatz ist in Richtung niederer Photonenenergien verschoben. Das Maximum ist wie bei der ersten und 2. Stufe *FeCl₃-Graphit* um ca. 0.3 eV in Richtung zunehmender Photonen-Energie verschoben. Im Bereich des Maximums ist die π -Bande schmaler, während ihre niederenergetische Flanke zwischen 274 eV und 278.5 eV nahezu deckungsgleich mit der des reinen Graphits ist. Mit Ausnahme von zwei schwachen Strukturen zwischen 282 eV und 285.5 eV können keine nennenswerten Änderungen der σ -Bande im Vergleich zum reinen Graphit festgestellt werden.

SbCl₅-Graphit, 4. Stufe: Bei der π -Bande der 4. Stufe *SbCl₅-Graphit* (Abb. 8.10 (oben)) werden im Gegensatz zur 4. Stufe *FeCl₃-Graphit* größere Unterschiede festgestellt, was vermuten läßt, daß die Wechselwirkung zwischen *SbCl₅* und dem Graphit-Wirtsgitter stärker ist zwischen *FeCl₃* und Graphit. Die hochenergetische Flanke der π -Bande ist im Vergleich zum reinen Graphit steiler und geringfügig in Richtung niederer Photonenenergien verschoben. Das Maximum der π -Bande ist, wie Abb. 8.10 (oben) zeigt, um etwa 0.3 eV in Richtung höherer Energien verschoben. Die σ -Bande ist, wie bei einigen der zuvor behan-

delten Verbindungen im Bereich des Maximums schmaler. Zwischen 281.5 eV und 286 eV treten zwei verschmierte Strukturen auf.

SbF₅-Graphit, 2. Stufe: Auch bei der 2. Stufe *SbF₅-Graphit* (Abb. 8.10 (unten)) ist im Vergleich zu reinem Graphit die hochenergetische Flanke der π -Bande steiler. Ihr Einsatz ist in Richtung niedriger Photonen-Energien verschoben. Im Bereich des Maximums sind die π -Banden von Graphit und *SbF₅-Graphit* identisch, d.h. eine Verschiebung des Maximums wird bei dieser Verbindung nicht beobachtet. Zwischen 274 eV und 280 eV treten im Bereich der niederenergetischen Flanke starke Strukturen auf, deren Intensität im Vergleich zu allen anderen Metallhalogenid-GICs am größten ist. Dadurch wird die π -Bande insgesamt erheblich verbreitert.

Der Hauptteil der σ -Bande zeigt dagegen nur geringe Abweichungen bzgl. des reinen Graphits. Lediglich zwischen 277 und 279 eV im Bereich der hochenergetischen σ -Schulter fällt die Intensität der σ -Bande schneller ab. Ähnliche Unterschiede treten auch bei den verschiedenen Graphitpräparaten auf (Abb. 7.3, sodaß dieser Effekt nicht als Interkalationseffekt angesehen werden kann. Zwischen 282 eV und 285.5 eV wird eine breite Struktur beobachtet, die wiederum auf Grund der Zerlegung der σ -Bande zugeordnet wird.

BiCl₃-Graphit, 2. Stufe: Bei der zweiten Stufe *BiCl₃-Graphit* (Abb. 8.11 (oben)) stimmt die π -Bande bis auf die stärkere Strukturierung der niederenergetischen Flanke bzgl. Lage und Breite mit der des reinen Graphits überein. Die σ -Bande zeigt eine etwas stärker ausgeprägte Schulter auf der hochenergetischen Seite. Zwischen 284 eV und 285 eV zeigt auch diese Verbindung im hochenergetischen σ -Bereich eine Struktur mit geringer Intensität.

InCl₃-Graphit, 4. Stufe: Bei der π - und σ -Bande der *InCl₃-Graphit*-Probe (Abb. 8.11 (unten)) sind praktisch keine Unterschiede bzgl. des Graphits festzustellen. Da *InCl₃-Graphit* als 4. Stufe vorgelegen hat, sind ohnehin keine großen Effekte zu erwarten (s. 4. Stufe *FeCl₃-Graphit*).

Die in den Abbildungen 8.8 - 8.11 dargestellten π - und σ -Banden aller Metallhalogenid-GICs mit Ausnahme von *InCl₃-Graphit* auftretenden Änderungen im Vergleich zum reinen Graphits lassen sich wie folgt zusammenfassen:

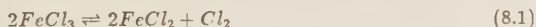
1. Die hochenergetischen Flanken der π -Banden sind im Energiebereich zwischen 282 eV und 285 eV vorwiegend bei den Verbindungen der Stufe 1 deutlich steiler.
2. Der Einsatz dieser Flanken auf der hochenergetischen Seite ist bei einigen Verbindungen (*AlCl₃-*, *SbCl₅-* und *SbF₅-Graphit*) in Richtung kleinerer Photonenenergien verschoben.
3. Das Maximum der π -Banden ist in Richtung höherer Photonenenergien verschoben.
4. Die niederenergetischen Flanken der π -Banden werden bei höheren Stufen zunehmend durch zusätzliche Strukturen zwischen 275 eV und 280 eV modifiziert.
5. Im Bereich der σ -Banden treten zwischen 281 eV und 285.5 eV schwache Strukturen auf.

Bei den Akzeptor-Verbindungen wird im allgemeinen angenommen, daß wegen des stark vergrößerten Schichtabstands die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und dem Interkalat nur klein ist [52]. Daher gehen alle bisherigen theoretischen Bandstrukturrechnungen [49], [50],

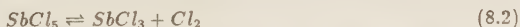
[51], von der Gültigkeit des 'Rigid-Band'-Modells aus und liefern als Ergebnis für Akzeptorverbindungen nur einen kleinen Ladungsübertrag vom Graphit auf das Interkalat. Danach wären auch nur geringe Änderungen in der Graphit-Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie zu erwarten. Die unter (1) - (5) dargestellten Veränderungen in den π - und σ -Banden treten dagegen über einen weiten Energiebereich auf; sie sind jedoch nicht alle dem Ladungsaustausch zwischen Graphit und Interkalat und damit einer Änderung der elektronischen Struktur auf Grund der Interkalation zuzuordnen. Die Modifizierung der niederenergetischen Flanken der π -Banden (4) und die schwachen Strukturen im hochenergetischen Bereich zwischen 282 eV und 286 eV (5) werden auf eine partielle Chlorierung (Fluorierung) des Graphits zurückgeführt. Darauf wird am Ende dieses Abschnitts ausführlich eingegangen.

Zunächst sollen die Phänomene diskutiert werden, die als repräsentativ für den Ladungsaustausch zwischen Graphit und Interkalat angesehen werden. Dies sind die nach (1) - (3) zusammengefaßten Merkmale. Der stärkere Anstieg der π -Flanken im Vergleich zu reinem Graphit bei $AlCl_3$ -, $SbCl_5$ - und SbF_5 -Graphit in Verbindung mit einer Verschiebung der hochenergetischen π -Flanke in Richtung niederer Energien wird als Anzeichen für den Abzug von Elektronen aus den obersten π -Valenzbandzuständen angesehen. Wegen der zu geringen spektralen Auflösung ist eine Lokalisierung der Fermikante in den Röntgenspektren nicht möglich. Einen Hinweis auf die Lage von E_F erhält man, wie später am Beispiel von $AlCl_3$ -Graphit gezeigt werden soll, indirekt aus dem Vergleich mit den UPS-Valenzbandspektren. Das Ausmaß des Ladungsübertrags ist, der Größe der Effekte nach zu urteilen, abhängig vom jeweiligen Interkalat und vom Stufenindex der Verbindung. Im Vergleich zu der Donor-Verbindung Graphit-Kalium, bei der die π -Bande durch Übertragung von Elektronen vom Interkalat auf den Graphit durch eine neue Struktur bei E_F stark modifiziert wird, sind die Veränderungen durch den Entzug von Elektronen bei allen untersuchten Akzeptorverbindungen nur gering. Dies entspricht einer nur geringen Änderung der Graphit-Zustandsdichte infolge einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem Interkalat und Graphit. Dagegen sind die Verschiebungen der Maxima der π -Banden im Vergleich zu reinem Graphit betragsmäßig bei Donor- und Akzeptorverbindungen von der gleichen Größe, jedoch in ihrer Richtung entgegengesetzt. Eine Verschiebung der Maxima der σ -Banden wurde bei den Metallhalogenid-GICs nicht festgestellt. Die Abstandsänderungen zwischen den Maxima der π - und σ -Banden deuten darauf hin, daß auch bei den Akzeptor-GICs selbst bei Verbindungen der Stufe 4 Änderungen in der Bandstruktur des π -Valenzbands in Betracht gezogen werden müssen. Von einem 'Rigid-Band'-Verhalten kann zumindest bei den Verbindungen $FeCl_3$ -, $AlCl_3$ - und $SbCl_5$ -Graphit nicht ausgegangen werden.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits erwähnt wurde, wird als Ursache für die nach (4) und (5) dargestellten Veränderungen der π - und σ -Banden eine partielle Chlorierung (Fluorierung) des Graphit-Wirtsgitters angesehen, die bei vielen Metallhalogenid-GICs als Begleiterscheinung bekannt ist[36]. Voraussetzung dafür ist, daß 'freie' Cl^- bzw. F^- -Moleküle im Überschuß in der Einlagerungsverbindung vorhanden sind. Ein solcher Halogen-Überschuß kann entweder durch Co-Interkalation des jeweiligen Reaktionsgases[65] oder durch eine innerhalb der Verbindung einsetzende Dissoziation der eingelagerten Moleküle gemäß der Reaktionsgleichung



oder



[66] entstehen. Die Halogen-Atome siedeln sich vorzugsweise an der Oberfläche der Verbindung und an den Domänenrändern an. Dort liegen auf Grund des stark gestörten Graphit-

gitters freie Valenzen des Kohlenstoffs vor, die für eine feste Verbindung mit den Halogenatomen zur Verfügung stehen. Eine Abschätzung der Größenordnung erhält man, wenn man lediglich diejenigen Kohlenstoffatome als potentielle Bindungspartner für die überschüssigen Halogenatome annimmt, die sich unmittelbar am Rand der Domänen befinden. Bei einem Domänendurchmesser von ca. 100 nm in der Schichtebene sind dies ca. 5 % aller innerhalb der Domäne befindlichen Kohlenstoffatome.

Bei der Zerlegung der C K-Emissionsbanden der Graphit-Einlagerungsverbindungen in ihre π - und σ -Teilbanden wurde bisher immer vorausgesetzt, daß die In-plane-Struktur der Graphitschichten von der Interkalation nicht beeinflusst wird und die Kohlenstoffatome ihre sp^2 -Hybridisierung beibehalten. Diese Voraussetzungen sind bei den Akzeptorverbindungen nur noch zum Teil erfüllt, wenn man davon ausgeht, daß die Chlorierung (Fluorierung) unter Umorientierung der Hybridorbitale des Kohlenstoffs ($sp^2 \rightarrow sp^3$) erfolgt. Sieht man die unter (4) und (5) zusammengefaßten Unterschiede in den π - und σ -Banden als Änderung der elektronischen Struktur infolge eines Chlorierungs-/Fluorierungsprozesses an, so ist die Zuordnung der im Vergleich zum reinen Graphit zusätzlich auftretenden Strukturen teils zu den π -Banden und teils zu den σ -Banden, die sich zwangsläufig aus der in Abschn. 6.2.2 beschriebenen Zerlegung ergibt, streng genommen nicht mehr zulässig. Diese Strukturen müssen daher für sich allein betrachtet werden. In verschiedenen Arbeiten [67], [68] und [69] in denen sowohl die C K-Emission als auch die Cl $L_{2,3}$ -Emission von verschiedenen chlorierten Kohlenwasserstoffen untersucht wurde, werden in den C K-Spektren Intensitätsmaxima im Energiebereich zwischen 275 eV und 283 eV beobachtet. Tegeler et al. [70] stellen in den C K-Emissionsbanden von Monochlor- und Monofluorbenzol ebenfalls Änderungen im Energiebereich zwischen 274 eV und 281 eV gegenüber reinem Benzol (Abb. 8.12 (links)) fest. In

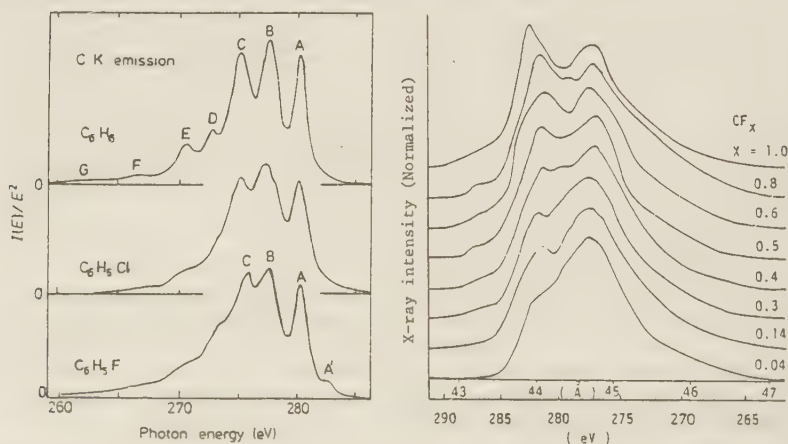


Abbildung 8.12: C K-Emissionsbanden von Monochlor-, Monofluor- und reinem Benzol nach Tegeler et al. [70, (links) und C K-Emissionsbanden von Graphit-Fluorid nach Motoyama et al. [71] (rechts).

den σ - und π -Banden aller untersuchten Metallhalogenid-GICs, die in den Abbildungen 8.8 bis 8.11 dargestellt sind, treten die Abweichungen, die dem Chlorierungsprozeß zugeordnet

werden bei den gleichen Energien auf. Untersuchungen der C K-Emission an Graphit-Fluorid, die von Motoyama et al.[71] in Abhängigkeit der Fluor-Konzentration durchgeführt wurden, zeigen erhebliche Änderungen der Bandenform mit zunehmender Fluor Konzentration (Abb. 8.12 (rechts)) im selben Energiebereich, in dem auch SbF_5 -Graphit Unterschiede nach (4) und (5) aufweist. Hinweise auf Chlorierungseffekte in Graphit-Einlagerungsverbindungen gibt es auch von XPS core level Spektren (C 1s und Cl 2p) von $FeCl_3$ - und $AlCl_3$ -Verbindungen vorwiegend bei höheren Stufen[36]. Auf das Cl 2p core level Spektrum von $AlCl_3$ -Graphit soll im Zusammenhang mit den Cl $L_{2,3}$ -Emissionsbanden ausführlicher eingegangen werden.

8.2.2 Vergleich der π - und σ -Bande von $AlCl_3$ -Graphit und reinem Graphit mit UPS-Spektren

Im folgenden sollen weitere Informationen über die elektronische Struktur der Akzeptorverbindungen aus dem Vergleich der C K-Emissionsbanden (π - und σ -Banden) mit UPS-Spektren der ersten Stufe $AlCl_3$ -Graphit gewonnen werden. Die für $AlCl_3$ -Graphit aus der Zerlegung der winkelabhängig gemessenen C K-Emissionsbanden resultierenden π - und σ -Banden werden im folgenden verglichen mit einem kürzlich von Schlögl[56], publizierten UPS-Valenzbandspektrum. In Abb. 8.13 (oben) sind die π - und σ -Banden aus Abb. 8.9 (unten) nochmals dargestellt. Der untere Teil der Abbildung zeigt die entsprechenden UPS-Spektren von $AlCl_3$ -Graphit und reinem Graphit, die mit einer Photonenenergie von 40.8 eV (He II) angeregt wurden. Die vier Hauptstrukturen, die im UPS-Spektrum von $AlCl_3$ -Graphit auftreten, sind mit A - D gekennzeichnet. Entsprechende Strukturen im UPS Spektrum des reinen Graphits (gestrichelte Kurve) sind mit A' - D' bezeichnet. Beide UPS-Spektren wurden bzgl. ihrer Energieskala so angeordnet, daß das jeweilige Hauptmaximum, für $AlCl_3$ -Graphit mit A bezeichnet, dem Maximum der σ -Bande entspricht (vgl. auch Abschn. 8.1.2). Die Energiepositionen von A und A' sind identisch. Die Struktur C wird damit dem Maximum der π -Bande von $AlCl_3$ -Graphit zugeordnet. Im reinen Graphit ist C' ebenfalls identisch mit dem Maximum der π -Bande. Die Struktur B, die nur im UPS-Spektrum von $AlCl_3$ -Graphit auftritt, wird nach Schlögl[56] in erster Linie auf einen Beitrag des Interkalats, insbesondere des Chlors zurückgeführt. Die Fermikante, die Schlögl[56] erstmals in diesem UPS-Spektrum identifizieren konnte, ist mit D gekennzeichnet. Im UPS-Spektrum für reinen Graphit ist die oberste Valenzbandkante, bei der die Fermi-Energie gleich Null ist, mit D' markiert.

Die UPS-Struktur C von $AlCl_3$ -Graphit ist gegenüber der vergleichbaren Struktur C' im He II-Spektrum von reinem Graphit in gleicher Weise verschoben wie die Maxima der entsprechenden π -Banden, die aus den C K-Emissionsbanden erhalten wurden. Damit vergrößert sich der Abstand zwischen den Strukturen A und C im Vergleich zu A'(A) und C', was sowohl in den Röntgenspektren als auch in den UPS-Spektren beobachtet wird. Diese Abstandsänderung wird zurückgeführt auf Unterschiede in der Dispersion des π -Valenzbands von $AlCl_3$ -Graphit im Vergleich zum reinen Graphit.

Der Vergleich der beiden UPS-Spektren zeigt außerdem, daß die Struktur D für $AlCl_3$ -Graphit gegenüber D' für reinen Graphit um 0.7 eV in Richtung niedriger Energien verschoben ist. Diese 'Absenkung' der Fermi-Energie bei einer Akzeptorverbindung, die auch aus den theoretischen Bandstruktur-Rechnungen[49], [50], [51] folgt, wurde erst nach der Kalibrierung der UPS-Spektren bzgl. einer gemeinsamen Energieskala deutlich. Weder die UPS-Spektren noch die C K-Emissionsbanden allein können diese Information liefern.

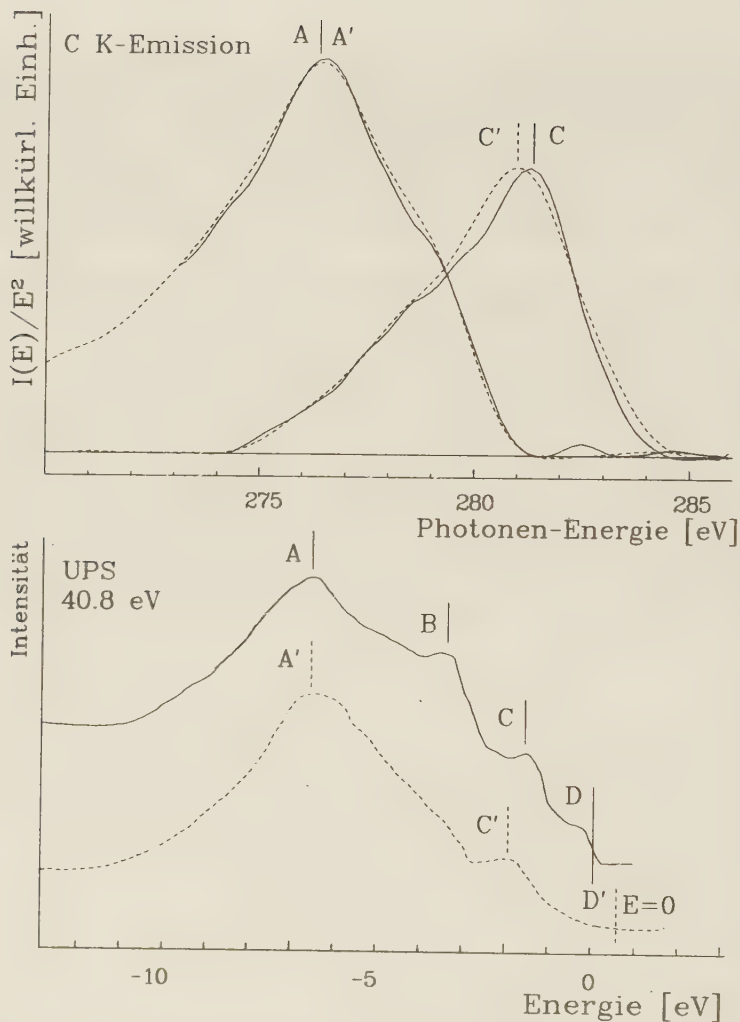


Abbildung 8.13: C K-Emissionsbanden (σ und π) (oben) und He II-Spektren von $AlCl_3$ -Graphit und reinem Graphit nach Schlögl[56] (unten). Die π - und σ -Bande, wie auch das UPS-Spektrum von $AlCl_3$ -Graphit sind als durchgezogene Kurven, die von reinem Graphit als gestrichelte Kurven dargestellt. Die charakteristischen UPS-Strukturen sind mit A - D für $AlCl_3$ -Graphit und mit A' - D' für reines Graphit gekennzeichnet.

8.3 $Cl\ L_{2,3}$ -Emissionsbanden der eingelagerten Metallchloride

In diesem Abschnitt wird versucht, weitere Information über die elektronische Struktur insbesondere der Metallchlorid-GICs durch die Untersuchung der Röntgenemission des Chlors zu erhalten.

Die einzigen Röntgenübergänge im Cl-Atom, die mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Gitterspektrometer untersucht werden können, sind die von der M - in die L -Schale. Wegen der bevorzugten Besetzung der $2s$ -Zustände durch Elektronen aus den $2p$ -Niveaus infolge strahlungsloser Übergänge können L_1 -Spektren nicht beobachtet werden¹⁵⁾. Die einzigen Rumpfniveaus, die als Endzustände in Frage kommen, sind die $Cl\ 2p$ -Zustände, die durch Spin-Bahn-Aufspaltung gekennzeichnet sind. Die Bindungsenergien dieser $Cl\ 2p_{1/2}\ 2p_{3/2}$ -Zustände liegen etwa bei 200 eV - 202 eV. Die Übergänge zwischen den Valenzzuständen der Metallchlorid-GICs und den $L_{2,3}$ -Niveaus führen zu Röntgenspektren, die im Energiebereich zwischen 170 und 190 eV liegen. Abb. 8.14 zeigt die $Cl\ L_{2,3}$ -Emissionsbanden, die mit Ausnahme von B_1Cl_3 -Graphit für alle Metallchlorid-GICs gemessen wurden. Durch die Meßpunkte wurde eine geglättete Kurve gelegt, die auf einer dreimaligen Mittelwertbildung über drei Meßpunkte beruht. Dabei wurden die Nachbarpunkte mit 0.5 gewichtet. Erkennbare Strukturen sind in der Abb. 8.14 durch senkrechte Striche angedeutet. Alle Emissionsbanden haben eine mehr oder weniger gut aufgelöste Doppelstruktur gemeinsam; der Peakabstand liegt bei etwa 1.5 eV. Die Hauptmaxima, deren Intensität um ca. 1,3 höher ist, als die der Nebenmaxima, liegen bei allen Verbindungen bei 182.3 - 182.4 eV. Wenngleich bisher keine $Cl\ L_{2,3}$ -Spektren von den 'freien' Metallchloriden bekannt sind, soll dennoch versucht werden, aus den beobachteten Unterschieden indirekt Rückschlüsse auf das Verhalten des Metallchlorids im interkalierten Zustand zu ziehen.

Zunächst wird die Intensität im Hauptmaximum der einzelnen $Cl\ L_{2,3}$ -Spektren näher betrachtet. Die im Hauptmaximum der $Cl\ L_{2,3}$ -Banden gemessenen Zählraten liegen für alle Verbindungen zwischen 2 und 5 Impulsen pro Sekunde. Der statistische Fehler im Hauptmaximum der jeweiligen Dublettstruktur beträgt maximal etwa 10 %. Die Hauptursache für die im Vergleich zu den C K-Emissionsbanden geringe Intensität unter einem Abnahmewinkel von 20° ist eine starke Absorption der zur Anregung genutzten Synchrotronstrahlung oberhalb 285 eV durch den Kohlenstoff des Graphit-Wirtsgitters. Die für die einzelnen Verbindungen gemessenen Zählraten sind in Tabelle 8.3 aufgelistet. Der Fehler, mit dem diese Werte behaftet sind, liegt zwischen ca. 20 % - 30 %. Rückschlüsse auf die In-plane-Dichte des Interkalats sowie auf die Stufenabhängigkeit sind einerseits auf Grund der geringen Zählraten und des hohen Fehlers nicht möglich. Andererseits fehlt zum Vergleich eine typische Zählrate von 'freiem' Metall-Chlorid. Bei den Verbindungen, die als 4. Stufe vorgelegen haben, ist im Vergleich zu denen der Stufe 1 die Zählrate größer. Nach dem Stufenmodell sollte die Interkalat-Dichte und damit auch die $Cl\ L$ -Zählrate bei höheren Stufen eher kleiner sein. Dies könnte auf einen Überschuß an Chlor in den untersuchten Verbindungen der Stufe 4 hindeuten.

Die in Abb. 8.14 dargestellten $Cl\ L_{2,3}$ -Emissionsbanden sollen im folgenden untereinander verglichen werden. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal ist die je nach Verbindung mehr oder weniger gute Auflösung der beiden Hauptmaxima. Diese werden begleitet von Nebenstrukturen geringerer Intensität, die über den gesamten untersuchten Energiebereich verteilt sind. Eine vergleichsweise gut aufgelöste Dublettstruktur weisen lediglich $AlCl_3$ -Graphit und das auf Naturgraphit basierende Präparat von $FeCl_3$ -Graphit der ersten Stufe

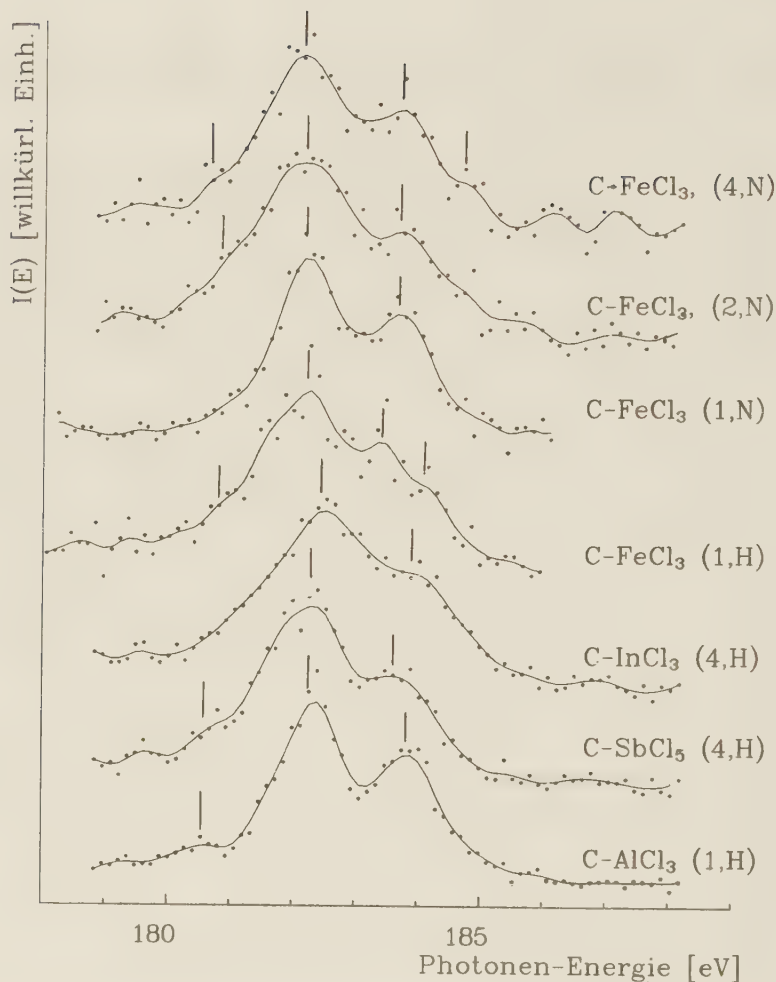


Abbildung 8.14: $C 1L_{2,3}$ -Emissionsbanden von Akzeptor-GICs, gemessen unter Abnahmewinkeln von 20° .

Der jeweilige Stufenindex der Verbindung ist in Klammern angegeben, Stufenindex der Verbindung und Ausgangsgraphit, mit H für HOPG und N für Naturgraphit bezeichnet, sind in Klammern angegeben. Dargestellt sind die jeweiligen Originalmeßkurven (Punkte); die durchgezogenen Linien entsprechen geglätteten Kurven, die durch Mittelwertbildung über jeweils drei Meßpunkte entstanden sind.

Tabelle 8.3: Zählraten im Hauptmaximum des $Cl\ L_{2,3}$ -Dubletts, gemessen bei einem Abnahmewinkel von 20°

Substanz	Stufe	Ausgangsmaterial	Imp./100 sec 20°
$C-FeCl_3$	1	HOPG	263
$C-FeCl_3$	1	Naturgraphit	246
$C-FeCl_3$	2	Naturgraphit	227
$C-FeCl_3$	4	Naturgraphit	314
$C-InCl_3$	4	HOPG	381
$C-AlCl_3$	1	HOPG	353
$C-AlCl_3$	1	Naturgraphit	355
$C-SbCl_5$	4	HOPG	468

auf.

Die beiden $FeCl_3$ -Graphit-Proben der Stufe 1 (Naturgraphit und HOPG) unterscheiden sich voneinander dadurch, daß die Dublettstruktur der HOPG-Probe im Vergleich zur Naturgraphit-Probe stark verschmiert ist. Obgleich die Statistik, mit der die HOPG-Probe gemessen wurde, deutlich schlechter ist (ca. 10 %), können Nebenstrukturen identifiziert werden, die sich links vom Hauptmaximum und rechts vom Nebenmaximum befinden. Als Ursache für das Auftreten dieser Nebenstrukturen wird vermutet, daß unterschiedliche Metallchlorid-Spezies innerhalb der HOPG-Probe vorliegen, während das Spektrum der Flockenprobe (Stufe 1) dafür keinen Hinweis enthält. Die gleichzeitige Existenz von $FeCl_2$ und $FeCl_3$ innerhalb der Einlagerungsverbindung ist ein bekanntes Phänomen[72], und könnte für die Verschmierung der Dublettstruktur verantwortlich sein.

Die Cl-Emissionsbanden der 2. und 4. Stufe $FeCl_3$ -Graphit zeigen ähnlich große Verbreiterungen im Bereich der beiden Hauptmaxima woraus sich schließen läßt, daß auch dort beide Eisenchlorid-Spezies gleichzeitig vorhanden sind.

Das Cl-Spektrum von $AlCl_3$ -Graphit zeigt zwei verhältnismäßig gut aufgelöste Strukturen. Das Hauptmaximum liegt bei 182.4 eV. Eine Nebenstruktur, deren Intensität im Vergleich zum Hauptmaximum gering ist, deutet sich bei 180.5 eV an.

$SbCl_5$ -Graphit weist ebenfalls ein verbreitertes Dublett auf. Auch hier scheint das Spektrum aus Anteilen zusammengesetzt zu sein, die auf unterschiedliche $Sb-Cl$ -Spezies zurückzuführen sind. Vermutlich handelt es sich dabei um $SbCl_3$ -Moleküle und $SbCl_6^-$ -Ionen, die gemeinsam in Antimon(V)-Chlorid-GICs durch Röntgenstrukturanalyse gefunden wurden[38]. Eine Struktur geringerer Intensität, die sich als Schulter zwischen 180 und 181 eV bemerkbar macht, wurde auch bei $AlCl_3$ -Graphit gefunden. Die $Cl\ L_{2,3}$ -Emissionsbande von $InCl_3$ -Graphit zeigt die mit Abstand stärksten Verbreiterungen. Obwohl bislang keine Kenntnisse über die In-plane Struktur der Verbindung vorliegen, liegt jedoch der Schluß nahe, daß auch in dieser Graphitverbindung Indium-Chlorid in unterschiedlicher Stöchiometrie vorliegt. Verbreiterungen infolge einer teilweisen Chlorierung des Graphits sind ebenfalls möglich. Perera et al.[69] fanden im $Cl\ L_{2,3}$ -Spektrum von $C'Cl_4$ eine Überlagerung mehrerer Struk-

turen, von denen das Hauptmaximum bei 182.1 eV und damit im selben Energiebereich liegt, wie das der Chlor-Spektren der Akzeptor-GICs. Es muß daher angenommen werden, daß auch die irreversible Chlorierung des Graphits zur Verbreiterung bzw. Verschmierung der Dublettstruktur beiträgt. Rückschlüsse auf Effekte des charge transfers können aus den Chlor-Spektren nicht gezogen werden, da die *Cl L*-Emission der 'freien' Metallchloride noch nicht untersucht wurde. Die *Cl L_{2,3}*-Spektren spiegeln die uneinheitliche Struktur der Metallchlorid-Graphitverbindungen wieder, die eine typische Eigenart der Akzeptor-GICs zu sein scheint.

Zum Abschluß soll für *AlCl₃*-Graphit die *Cl L_{2,3}*-Emissionsbande mit einem von Schlögl[56] veröffentlichten XPS-core level Spektrum verglichen werden. In Abb. 8.15 ist im oberen Teil das *Cl L_{2,3}*-Dublett aus Abb. 8.14 nochmals dargestellt, während im unteren Teil das *Cl 2p*-Spektrum aus[56] abgebildet ist. Die in beiden Spektren auftretenden Strukturen werden in Richtung zunehmender Energien mit A - C gekennzeichnet. Das XPS-Spektrum wurde energetisch so an das Röntgenspektrum angepaßt, daß die mit B gekennzeichneten Strukturen zusammenfallen. Damit sind auch die Energielagen der Strukturen A und C in beiden Spektren identisch. Während in der *L_{2,3}*-Emissionsbande die Strukturen B und C relativ gut aufgelöst sind, ist im XPS-Spektrum die Struktur C nur durch eine schwach ausgeprägte Schulter angedeutet, die der stark verbreiterten Struktur B überlagert ist. Diese Verschmierung im XPS Spektrum wird von Schlögl auf Beiträge von terminalen und Brückenbindungen zwischen Aluminium und Chlor zurückgeführt, die gegeneinander verschoben sind. Die Struktur A wird von Schlögl als Beitrag von Bindungen zwischen Chlor und Kohlenstoff zum XPS-Spektrum interpretiert und gibt einen weiteren Hinweis auf die schon früher diskutierten Chlorierungseffekte. Die Intensität der Struktur A im XPS core-level Spektrum ist im Vergleich zum Röntgenspektrum wesentlich größer. Die Photoelektronenspektren spiegeln im Gegensatz zu den Röntgenspektren auch Oberflächeneffekte wieder. Das Auftreten der Struktur A in der *Cl L_{2,3}*-Emissionsbande mit geringerer Intensität deutet darauf hin, daß eine Chlorierung des Graphits nicht nur an der Oberfläche sondern auch im Innern der Probe stattfindet.

Vergleicht man unter diesem Gesichtspunkt das in Abb. 8.15 (oben) dargestellte *Cl L_{2,3}*-Spektrum von *AlCl₃* Graphit mit denen der übrigen in Abb. 8.14 dargestellten Metallchlorid-GICs, so liegt nahe, die dort zwischen 180 eV und 181 eV mit unterschiedlicher Intensität auftretenden Nebenstrukturen auf eine Chlorierung des Graphits zurückzuführen.

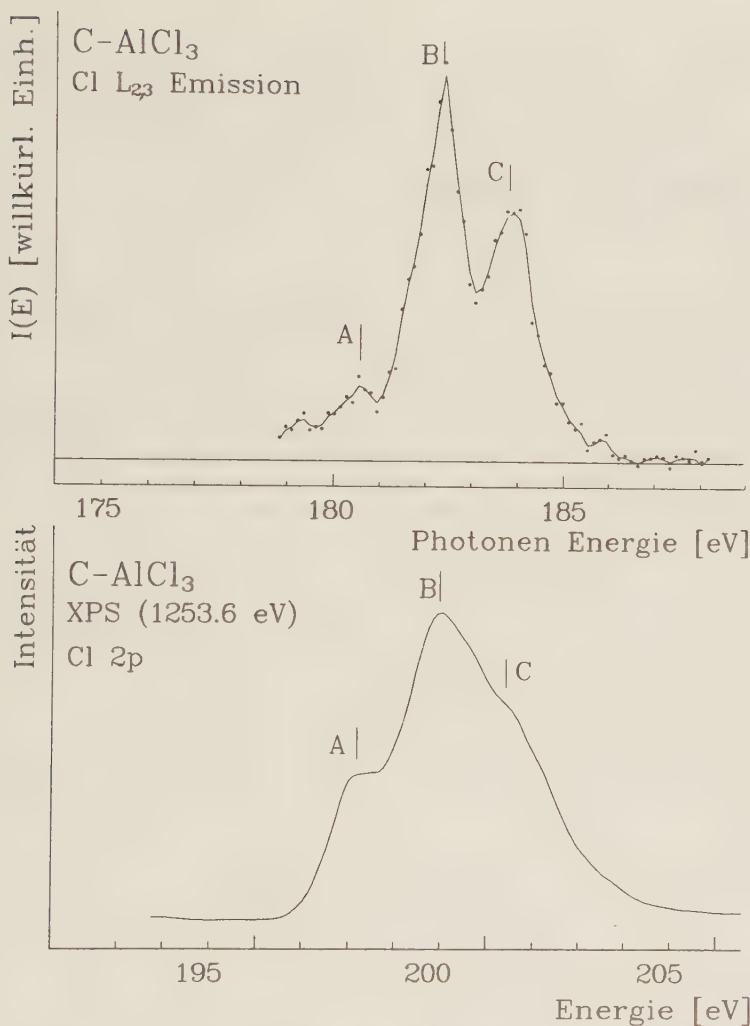


Abbildung 8.15: Cl L_{2,3}-Emissionsbande von AlCl₃-Graphit (1. Stufe), gemessen unter einem Abnahmewinkel von 20° (oben), XPS core-level Spektrum (Cl 2p) der gleichen Probe nach Schlögl[56] (unten). Die in beiden Spektren vergleichbaren Strukturen sind mit A - C gekennzeichnet. Die Energiekalibrierung beider Spektren wurde bzgl. der gemeinsamen Struktur B durchgeführt.

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war neben dem wissenschaftlichen Teil, der einen Beitrag zur Klärung der elektronischen Struktur der Graphit-Einlagerungsverbindungen liefern sollte, die Erweiterung des bereits früher verwendeten Konkavgitterspektrometers um einen fokussierenden Vorspiegel. Hauptgesichtspunkt, unter dem dieser Spiegel konzipiert wurde, war die Steigerung der zur Anregung der Röntgenemission genutzten Synchrotronstrahlung. Daneben galt es, die hochenergetische Komponente der Synchrotronstrahlung zu unterdrücken, die lediglich zur Erhöhung des Streuuntergrunds und zur thermischen Belastung der als höchst empfindlich geltenden Proben beiträgt. Rückblickend kann festgestellt werden, daß der Spiegel, obwohl zunächst für den Strahl G2 im HASYLAB geplant, auf Grund seiner flexiblen Konzeption auch unter geänderten geometrischen Randbedingungen erfolgreich eingesetzt werden konnte.

Abweichungen einzelner Spiegelemente dieses Polygonspiegels von ihrer berechneten Sollposition wurden im Hinblick auf die Abwicklung des umfangreichen wissenschaftlichen Meßprogramms in Kauf genommen, da eine Nachjustierung lediglich unter erheblichem Zeitverlust hätte durchgeführt werden können. Der integrale Intensitätsgewinn durch den Spiegel lag, wie eine Abschätzungen anhand der im Maximum der C K-Emissionsbande von Graphit gemessenen Zählrate ergab, bei einem Faktor 8.

Die nach einer längeren Betriebspause erforderliche Neujustierung des Konkavgitterspektrometers wurde auf einer Fräsmaschine mit numerischer Positionsanzeige durchgeführt, was sich als sehr hilfreich erwiesen hat. Der auf diese Weise ermittelte Abstand zwischen Eintrittspalt und Gittermitte wurde zur Bestimmung der Energieskalierung der gemessenen Spektren anhand der Dispersion benutzt. Die daraus erhaltenen Energiewerte weichen lediglich um 0.4 eV von den Werten ab, die Beyreuther et al. 40] durch Messen von M ζ -Linien für die Energieeichung der C K-Emissionsbande von Graphit verwendet haben.

Diese von Beyreuther et al. 40 veröffentlichten Untersuchungen der winkelabhängigen C K-Emission von Graphit konnten mit den in dieser Arbeit dargestellten Messungen in jeder Hinsicht reproduziert werden. Abweichungen, die im hochenergetischen Bereich der unter steilem Abnahmewinkel gemessenen C K-Emissionsbanden auftreten, werden auf eine Winkelverteilung der c-Achsen in den unterschiedlichen Proben zurückgeführt. Bei den Einlagerungsverbindungen vom Akzeptortyp wurden in den 80° Emissionsbanden im Vergleich dazu noch größere Abweichungen im Bereich der hochenergetischen Flanken festgestellt, die auf eine durch die Einlagerung bedingte größere Fehlordnung der Proben schließen lassen. Von röntgengraphischen Untersuchungen ist dieses Phänomen bekannt.[33].

Die winkelabhängige Untersuchung der C K-Emission von den Donor Graphitverbindungen C₆K und C₂₄K hat gezeigt, daß sich die Übertragung von Elektronen vom Kalium auf den Graphit durch eine markante Struktur im hochenergetischen Teil der unter einem Abnahmewinkel von 20° gemessenen Spektren bemerkbar macht. Durch die Zerlegung der C K-Emissionsbanden in ihre π und σ Teilbanden konnte erstmals zweifelsfrei festgestellt wer-

den, daß diese Struktur nicht, wie von Oelhafen et al.[4] angenommen wurde, s -Zustände des Kaliums sondern π -Zustände des Kohlenstoffs widerspiegelt. Der in den UPS-Spektren von C_8K an der Fermikante auftretende Peak ist unmittelbar vergleichbar mit der in der hochenergetischen π -Flanke sichtbaren Struktur. Dieser Peak enthält die Fermikante, die auf Grund des Zustandsdichte Minimums zwischen dem π -Valenzband und dem π -Leitungsband im reinen Graphit spektroskopisch nicht nachweisbar ist.

Die Intensität, mit der diese Struktur auftritt, aber auch Intensitätsänderungen im übrigen Teil der π -Bande von Graphit-Kalium sind deutlich abhängig vom Stufenindex der Verbindung. Energieverschiebungen sowohl der π - und σ Maxima als auch der hochenergetischen σ -Flanke in Richtung niederer Photonen-Energien werden im Vergleich zum reinen Graphit beobachtet. Aus diesen Verschiebungen resultiert eine Verringerung des Energieabstands zwischen den Maxima der π - und σ -Banden von C_8K und $C_{24}K$ gegenüber Graphit. Dies wird als Hinweis auf Unterschiede in der Dispersion der Energiebänder zwischen Graphit-Kalium und reinem Graphit angesehen, die nach dem Rigid-Band-Modell nicht erklärt werden können. Die Abstandsänderungen zwischen den Maxima der π - und σ -Banden werden von den zum Vergleich herangezogenen UPS-Spektren in hervorragender Weise reproduziert. Bei Graphit-Kalium ist die Fermi-Energie gegenüber reinem Graphit in Richtung höherer Energien verschoben. Dies ist im Einklang mit den theoretischen Arbeiten von Ohno et al.[46] und DiVincenzo und Rabi[47]. Diese Information resultiert aus dem Vergleich der C K-Emissionsbanden von C_8K und reinem Graphit mit entsprechenden UPS-Valenzbandspektren, nachdem sie bzgl. einer gemeinsamen Energieskala mit Bezugspunkt im Maximum der σ -Banden dargestellt wurden.

Bei den Akzeptorverbindungen haben sich die theoretischen Erwartungen [50] bestätigt, daß die Effekte bzgl. des Ladungsübertrags im Vergleich zu den Donorverbindungen etwa um eine Größenordnung geringer sind. Hinsichtlich der Änderungen der elektronischen Struktur bei den in dieser Arbeit untersuchten Akzeptor-GICs ergibt sich ein durchaus einheitliches Bild. Mit Ausnahme von $InCl_3$ -, $BiCl_3$ - und $FeCl_3$ -Graphit (Stufe 4) wird bei allen anderen Akzeptorverbindungen im Vergleich zum reinen Graphit eine Zunahme der Steigung der hochenergetischen π -Flanke beobachtet. Der hochenergetische Einsatz der π -Bande verschiebt sich dagegen bei den meisten der hier untersuchten Akzeptor-GICs in Richtung niederer Photonen-Energien. Beides wird als Abnahme der Zustandsdichte im π -Valenzband des Graphits interpretiert.

Bei den Metallchlorid-Graphitverbindungen $FeCl_3$ -, $AlCl_3$ - und $SbCl_5$ -Graphit sind die Maxima der π -Banden im Vergleich zum reinen Graphit in Richtung höherer Energien verschoben. Diese Verschiebung tritt damit in entgegengesetzter Richtung zu der auf, die bei Graphit-Kalium festgestellt wurde. Die Maxima der σ -Banden sind dagegen nicht verschoben. Daraus ergibt sich eine Vergrößerung des Energieabstands zwischen den π - und σ -Banden, was für $AlCl_3$ -Graphit durch den Vergleich mit UPS-Spektren von Schlögl[56] bestätigt werden konnte. Diese Abstandsänderungen zeigen, daß auch bei einigen Metallchlorid-GICs gegenüber reinem Graphit Unterschiede in der Dispersion des π -Valenzbands auftreten, die nicht nach dem Rigid-Band-Modell erklärbar sind.

Durch die Darstellung der π - und σ -Banden von $AlCl_3$ -Graphit und reinem Graphit zusammen mit den entsprechenden UPS (He II)-Spektren bzgl. einer gemeinsamen Energieskala wurde eine Absenkung der Fermi-Energie bei $AlCl_3$ -Graphit gegenüber reinem Graphit nachgewiesen, wie sie von theoretischen Bandstrukturrechnungen[49] postuliert wird.

Zusätzlich zu den Änderungen, die infolge des Ladungsaustausches auftreten, wurden z.T. erhebliche Abweichungen der Bandenform im Vergleich zum reinen Graphit beobachtet, die auf

eine teilweise Chlorierung (Fluorierung) zurückgeführt werden. Die in den $Cl\ L_{2,3}$ -Spektren aller untersuchten Metallchlorid-GICs mit Ausnahme von $FeCl_3$ -Graphit (1. Stufe, Flokken) und $AlCl_3$ -Graphit im Bereich der beiden Hauptmaxima auftretenden Verbreiterungen deuten auf die Existenz von unterschiedlichen Metallchlorid-Spezies innerhalb der Einlagerungsverbindung hin. Einen Hinweis auf eine partielle Chlorierung des Graphits wurde aus dem Vergleich der $Cl\ L_{2,3}$ -Emissionsbande mit einem XPS 2p core-level Spektrum dieser Verbindung erhalten. Eine in beiden Spektren auftretende Nebenstruktur, die auf Grund dieses Vergleichs der Wechselwirkung zwischen Chlor und Kohlenstoff zugeordnet wird, findet sich auch in den $Cl\ L_{2,3}$ -Spektren der anderen Metallchlorid-GICs mit unterschiedlicher Intensität wieder.

Anhang

Bestimmung der effektiven Probenbreite

In Abhängigkeit vom Abnahmewinkel erfaßt das Gitter durch den Eintrittsspalt hindurch jeweils unterschiedlich große Bereiche der Probe. Aus geometrischen Überlegungen soll diese Abhängigkeit der effektiven Probenbreite vom Abnahmewinkel α bestimmt werden. In Abb.8.16 ist die entsprechende Geometrie skizziert. Ein von der Probe $\overline{DE}$ ausgehendes Strahlenbündel gelangt durch den Eintrittsspalt S (Spaltbreite s) auf das Gitter, dessen Mitte mit G gekennzeichnet ist. Dabei trifft der von der Probenmitte P ausgehende Strahl die Gittermitte G unter dem Winkel ϕ . Die Länge des geritzten Bereichs zwischen den Punkten B und C sei l_g . Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der Probe P und dem Eintrittsspalt S wird mit d , der zwischen dem Eintrittsspalt und der Gittermitte G mit l_0 bezeichnet. Weiterhin sind zwei Hilfspunkte A und A' dargestellt, die sich in einem noch zu ermittelnden Abstand e_1 und e_2 zum Eintrittsspalt befinden. Die Winkel δ_1 und δ_2 zwischen den Achsen $\overline{CD}$ bzw. $\overline{BE}$ und $\overline{PG}$ müssen ebenfalls bestimmt werden.

Im Dreieck ACG gilt nach dem Sinus-Satz

$$\frac{l_g/2}{l_0 - e_1} = \frac{\sin \delta_1}{\sin(\phi - \delta_1)} . \quad (8.3)$$

Die Anwendung des Additionstheorems für zwei Winkel ergibt:

$$l_g/2 \sin \phi \cos \delta_1 - l_g/2 \cos \phi \sin \delta_1 = l_0 \sin \delta_1 - e_1 \sin \delta_1 . \quad (8.4)$$

Die Division durch $\sin \delta_1$ führt zu:

$$l_g/2 \sin \phi \cot \delta_1 - l_g/2 \cos \phi = l_0 - e_1 . \quad (8.5)$$

Der Winkel δ_1 ist über

$$\tan \delta_1 = \frac{s}{2 e_1} \quad (8.6)$$

mit e_1 verknüpft. Unter Verwendung von (8.6) läßt sich (8.5) umformen und schließlich nach e_1 auflösen. Für e_1 ergibt sich damit

$$e_1 = \frac{s(l_0 + l_g/2 \cos \phi)}{s + l_g \sin \phi} . \quad (8.7)$$

Aus einer analogen Rechnung bzgl. des Dreiecks $A'BG$ erhält man für δ_2 und e_2 :

$$\tan \delta_2 = \frac{s}{2 e_2} . \quad (8.8)$$

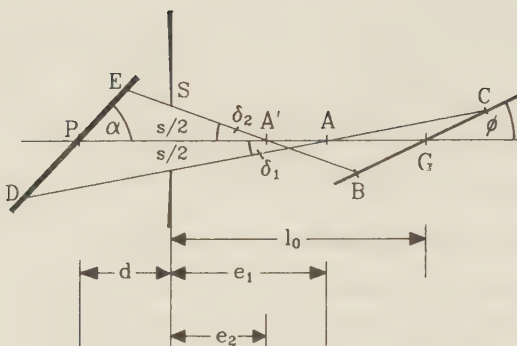


Abbildung 8.16: geometrische Anordnung von Probe, Eintrittsspalt und Gitter

$$\epsilon_2 = \frac{s(l_0 - l_g/2 \cos \phi)}{s + l_g \sin \phi} \quad (8.9)$$

Die effektive Probenbreite b_p setzt sich aus den Anteilen $\overline{DP}$ und $\overline{PE}$ zusammen, die aus den Dreiecken ADP und $A'PE$ unter Anwendung des Sinussatzes gewonnen werden können. Für die Strecken $\overline{DP}$ und $\overline{PE}$ erhält man schließlich

$$\overline{DP} = \frac{(d + e_1) \sin \delta_1}{\sin(\alpha - \delta_1)} \quad (8.10)$$

und

$$\overline{PE} = \frac{(d + e_2) \sin \delta_2}{\sin(\alpha + \delta_2)}. \quad (8.11)$$

Damit ist die effektive Probenbreite b_p gegeben durch:

$$b_p = \frac{(d + e_1) \sin \delta_1}{\sin(\alpha - \delta_1)} + \frac{(d + e_2) \sin \delta_2}{\sin(\alpha + \delta_2)}. \quad (8.12)$$

Dabei entspricht α dem Abnahmewinkel. In Richtung des Synchrotronstrahls (senkrecht zu PG) ist die Projektion dieser Probenbreite b_p

$$b_p^s = b_p \cos \alpha \quad (8.13)$$

d.h. ein Ausschnitt der Breite b_p^s von der auf die Probe unter dem Abnahmewinkel α fallenden Synchrotronstrahlung wird effektiv vom Gitter des Rowlandspektrometers registriert. Mit den folgenden Zahlenwerten

Abstand Probe-Eintrittsspalt d : 80 mm

Gitterlänge l_g : 35 mm

Breite des Eintrittsspalts s : 0.05 mm

Abstand Eintrittspalt-Gittermitte l_0 : 113.47 mm

Einfallswinkel ϕ : 3.25°

erhält man für die Abnahmewinkel 20° und 80° Probenbreiten von 4.4 mm und 1.6 mm, während unter diesen Winkeln jeweils ein Ausschnitt der Breite 4.1 mm und 0.3 mm aus dem Querschnitt des Synchrotronstrahls benötigt wird.

Literaturverzeichnis

- [1] Physics Today, July (1977)
- [2] A. R. Ubbelohde, Proc. R. Soc. Lond. A 327, 289 (1972)
- [3] M. S. Wittingham und L. B. Ebert in: Intercalated Layered Materials, Vol. 6, herausgegeben von F. Levy, D. Reidel Publ. Comp. (1979), 533 ff.
- [4] P. Oelhafen, P. Pflüger, E. Hauser und H. J. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. 44, 197 (1980)
- [5] M. E. Preil und J. E. Fischer, Phys. Rev. Lett. 52, 1141 (1984)
- [6] S. B. DiCenzo, Synthetic Metals 12, 251 (1985)
- [7] T. Takahashi, H. Tokailin und T. Sagawa, Synthetic Metals 12, 239 (1985)
- [8] K. Feser, Dissertation Universität München (1971); Interner Bericht DESY F41 - 71/03.
- [9] J. Müller, Dissertation Universität München (1973); Interner Bericht DESY F41 - 74/01.
- [10] N. Kosuch, Dissertation Universität München (1977); Interner Bericht DESY F41 - 78/01.
- [11] E. Tegeler, Dissertation Universität München (1978); Interner Bericht DESY F41 - 78/06.
- [12] W. Schnell und G. Wiech, Microchim. Acta, Suppl. 7, 323 (1977).
- [13] E. R. Cohen und B. N. Taylor, J. Phys. Chem. Ref. Data 2, 663, (1973)
- [14] G. Wiech, Dissertation Universität München (1964).
- [15] H. D. Tomboulou in: Handbuch der Physik XXX, herausgegeben von S. Flügge, Springer Verlag (1957), 246 ff.
- [16] Hasinger, Diplomarbeit, MPI f. Physik und Astrophysik, München (1980); MPI-PAE/Extraterr. 163, ISSN 0340-8922
- [17] R. W. G. Wyckhoff, Crystal Structures, Vol. 1, Interscience Publishers, New York (1964)
- [18] C. Schafhäütl, J. Prakt. Chem. 21, 129 (1841)
- [19] K. Fredenhagen und G. Cadenbach, Z. anorg. Chem. 158, 249 (1926)
- [20] A. Schleede und M. Wellmann, Z. phys. Chem. 18, 1 (1932)
- [21] L. F. Vogel, G. M. T. Foley, C. Zeller, E. R. Falardeau und J. Gan, Mater. Sci. and Engng. 31, 261 (1977)
- [22] M. S. Dresselhaus und G. Dresselhaus, Advances in Physics 30, 139, (1981)
- [23] A. Hérolde in: Intercalated Layered Materials, Vol. 6, herausgegeben von F. Levy, D. Reidel Publ. Comp (1979), 323 ff.
- [24] P. Pflüger und H. J. Güntherodt in: Festkörperprobleme XXI, Advances in Solid State Physics, herausgegeben von J. Treusch, Vieweg Verlag (1981), 271 ff.
- [25] Proc. Franco American Conference on Intercalation Compounds of Graphite, La Napoule, 23. - 27. Mai 1977, Mater. Sci. Engng. 31 (1977)
- [26] Proc. 3. Internat. Conf. on Graphite Intercalation Compounds, Pont à Mousson, 23. - 27. Mai 1983, Synthetic Metals 7 (1983)
- [27] Proc. Internat. Conf. on Carbon, Bordeaux, 2. - 6. Juli 1984

- [28] Proc. Internat. Symposium on Graphite Intercalation Compounds, Tsukuba, 27. - 30. Mai 1985, Synthetic Metals 12 (1985)
- [29] W. Rüdorff und H. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 245, 121 (1940)
- [30] N. Dumas und A. Hérold, C. r. hebd. Séanc. Acad. Paris C 268, 373 (1969)
- [31] G. Schoppen, H. Meyer-Spasche, L. Siemsglüss und W. Metz, Mater. Sci. and Engng. 31, 115 (1977)
- [32] J. M. Thomas, G. R. Millward, R. Schlögl und H. P. Boehm, Mat. Res. Bull. 15, 671 (1980)
- [33] W. Metz, Habilitationsschrift Universität Hamburg (1984)
- [34] W. Metz und G. Schoppen, Carbon 16, 303 (1978)
- [35] J. M. Cowley und J. A. Ibers, Acta Crystallogr. 9, 421 (1956)
- [36] R. Schlögl, P. Bowen, G. R. Millward, W. Jones, und H. P. Boehm, J. Chem. Soc., Faraday Transact. 79, 1793 (1983)
- [37] R. Schlögl, Dissertation Universität München (1982)
- [38] P. Behrens, Diplomarbeit Universität Hamburg (1985)
- [39] I. Stang, G. Roth und K. Lüders, Synthetic Metals 12, 85 (1985)
- [40] Chr. Beyreuther, R. Hierl und G. Wiech, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 79, 1081 (1975).
- [41] G. S. Painter und D. E. Ellis, Phys. Rev. B 1, 4747 (1970)
- [42] J.C. Slonczewski und P.R. Weiss, Phys. Rev. 109, 272 (1958)
- [43] J.W. McClure, Phys. Rev. 108, 612 (1960)
- [44] J. E. Fischer, Mater. Sci. Engng. 31, 211 (1977)
- [45] T. Inoshita, K. Nakao und H. Kamimura, J. phys. Soc. Jpn. 43, 1273 (1977)
- [46] T. Ohno, K. Nakao und H. Kamimura, J. phys. Soc. Jpn. 47, 1125 (1979)
- [47] D. P. Di Vincenzo und S. Rabi, Phys. Rev. B 25, 4110 (1981)
- [48] M. Posternak und A. Baldereschi, Phys. Rev. Lett. 50, 761 (1983)
- [49] S. Y. Leung und G. Dresselhaus, Phys. Rev. B 24, 3490 (1980)
- [50] J. Blinowski, N. H. Hau, C. Rigeaux, J.P. Vieren, R.C. Toullec, G. Fourdin, A. Hérold und J. Melin, J. Phys. (Paris) 41, 47 (1980)
- [51] G. Campagnoli und E. Tosatti, J. Phys. C 15, 1457 (1982)
- [52] J. E. Fischer in: Intercalated Layered Materials, Vol 6, herausgegeben von F. Levy, D. Reidel Publ. Comp. (1979), 481 ff.
- [53] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Synthetic Metals 12, 79 (1985)
- [54] P. Oelhafen, P. Pfluger und H. J. Güntherodt, Solid State Commun. 32, 885 (1979)
- [55] M. Ramm, Diplomarbeit Universität Hamburg (1981); Interner Bericht DESY F41 - 81/04
- [56] R. Schlögl, V. Geiser, P. Oelhafen und H.-J. Güntherodt, Proc. Carbon '86, 4. Internat. Carbon Conference, Baden-Baden, 497 (1986)
- [57] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, J. Wiley & Sons, New York (1975), Kapitel 16
- [58] J. Schwinger, Phys. Rev. 75, 1912 (1949)
- [59] W. Jark, Dissertation Universität Hamburg (1985); Interner Bericht DESY F41 Hasylab 85-14
- [60] B. L. Henke, Atomic Data and Nuclear Data Tables 27, 1 (1982)
- [61] E. Tegeler, N. Kosuch, G. Wiech und A. Faessler, phys. stat. sol. (b) 84, 561 (1977)
- [62] A. Mansour und S.E. Schnatterly, Proc. VUV8 - Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Internat. Conf. Lund/Schweden, 370 (1986)

- [63] Mansour und S.E. Schnatterly, private Mitteilung
- [64] R. Eisberg, P. Josuks, G. Wiech und R. Schlögl, *Solid State Commun.* 60 827 (1986)
- [65] W. Rüdorff und R. Zeller, *Z. Anorg. allg. Chem.* 279, 182 (1955)
- [66] G. K. Wertheim, P. M. Th. M. van Attekum, H. J. Guggenheim und K. Clements, *Solid State Commun.* 33, 809 (1980)
- [67] F. Hopfgarten und R. Manne, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2, 13 (1973)
- [68] C. Ehlert und R. A. Mattson, *J. Chem. Phys.* 48, 5471 (1968)
- [69] R.C.C. Perera und B.L. Henke, *J. Chem. Phys.* 70, 5398 (1979)
- [70] E. Tegeler, G. Wiech und A. Faessler, *J. Phys. B* 13, 4771 (1980)
- [71] M. Motoyama, T. Nakajima und N. Watanabe, *Solid State Ionics* 13, 227 (1984)
- [72] M. Prietsch, G. Wortmann, G. Kaendl und R. Schlögl, *Phys. Rev. B* 33, 7451 (1986)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Wiech für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können sowie für die zahlreichen Anregungen und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinem Kollegen, Herrn P. Josuks möchte ich für die Unterstützung beim Aufbau der Elektronik und die Erstellung von Steuerprogrammen, insbesondere aber für seinen unermüdlichen Einsatz während der Meßzeit '85 und seine Anregungen und Diskussionsbeiträge danken.

Bei der Konstruktion des Polygonspiegels und den Änderungen am Konkavgitterspektrometer, aber auch bei den Aufbauarbeiten im HASYLAB hat sich Herr J. Lederle in intensiver Weise engagiert, wofür ich ihm hiermit meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

Der mechanischen Werkstatt der Sektion Physik unter der Leitung von Herrn A. Ebenböck möchte ich für die Anfertigung der mechanischen Komponenten des Spiegels und die Änderungsarbeiten am Spektrometer danken. Namentlich aufführen möchte ich insbesondere die Herren M. Strieski, P. Wolf und P. Mann, die die Aufbauarbeiten des Experiments im HASYLAB vor Ort in dankenswerter Weise unterstützt haben.

Für die Anfertigung der Spiegelkammer, Umbaumaßnahmen am Spektrometertank und die Zurverfügungstellung einer Fräsmaschine für die Justierarbeiten am Spektrometer möchte ich der mechanischen Werkstatt bei DESY danken, für die stellvertretend der Werkstattleiter Herr G. Wisselmann, sowie die Herren R. Struck und G. Pohlmann genannt seien. Herrn R. Sachau von der Elektronik-Werkstatt DESY danke ich für Anfertigung verschiedener Komponenten der Steuerelektronik.

An den Vorversuchen zur Entwicklung des Spiegels waren im einzelnen beteiligt:

- Fa. Möller Optik Wedel, Dr. Reese: Anfertigung von Prototypen
- Fa. Philips Forschungslabor, Dr. Willich: Elektronenmikroskopaufnahmen von Probespiegeln
- Fa. Philips Forschungslabor, Werkstatt: Anfertigung eines diamantgefrästen Probespiegels
- Fa. Rodenstock, Dr. R. Brodmann: Perthometermessungen an Probespiegeln
- MPI f. Astrophysik in München, Dr. H. Breuninger und Dr. Burkert: Messung der Reflektivität von Spiegeln

Ihnen allen möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen.

Mit Ratschlägen und technischen Hilfeleistungen haben mich die folgenden Abteilungen von DESY unterstützt; im einzelnen möchte ich hiermit danken:

- der Abt. MVA (Vakuum), den Herren C. Falland, H. Hartwig und M. Schwarz
- dem Hallendienst: Herrn J. Krueger und Mitarbeitern sowie der Transportgruppe unter Leitung von Herrn U. Koch
- der Abt. MEA (Vermessung), Herrn Prof. F. Löffler für die Unterstützung bei den Vermessungs- und Justierarbeiten am Spiegel
- Herrn J. Schmidt für die Anfertigung der in dieser Arbeit enthaltenen Fotos
- dem DESY-Rechenzentrum, insbesondere Herrn K. Schilling für die vielen hilfreichen Hinweise im Zusammenhang mit dem Textverarbeitungssystem Latex
- den Technikern des HASYLAB E. Weiner, L. Bittner, W. Schmidt, K. Porges (Vakuum), H. Michael (Elektronikwerkstatt), O. Beimgraben, H. Schulz (Rechnerangelegenheiten)

Herrn Dr. V. Saile möchte ich für seine praktischen Ratschläge in Spiegelangelegenheiten und seine Diskussionsbeiträge danken.

Die Proben wurden freundlicherweise von den Herren Dr. W. Metz, Inst. f. Physikal. Chemie der Universität Hamburg, Dr. G. Nietfeld, Institut f. Chemie der Universität Clausthal Zellerfeld und Dr. R. Schlögl, Fritz-Haber Institut Berlin zur Verfügung gestellt. Dafür und für die vielen hilfreichen Informationen über die Graphit-Einlagerungsverbindungen gilt ihnen mein besonderer Dank.

Lebenslauf

- 28. 5. 1954** geboren in Dortmund als Sohn des
Verwaltungsangestellten Egon Eisberg und
seiner Ehefrau Elli Eisberg, geb. Rosenau
Familienstand: ledig
- 1960 -1964** Besuch der Volksschule in Dortmund-Bodelschwingh
- 1964 -1973** Besuch des Helmholtz-Gymnasiums in Dortmund
- 17. 5. 1973** Reifeprüfung
- 1. 7. 1973 - 30. 9. 1974** Grundwehrdienst bei der Luftwaffe
- 30. 8. 1976** Diplom-Vorprüfung
- Wintersemester 1974/75** Beginn des Physikstudiums an der Universität Dortmund
- Wintersemester 1976/77** Fortsetzung des Physikstudiums an der Universität Hamburg
Diplomarbeit: *Gamma-optische Untersuchungen an Yttrium
Eisen Granat* am II. Inst. f. Exp. Physik der Universität
Hamburg bei Prof. Dr. E. Gerdau Universität Hamburg
- 6. 7. 1981** Diplom-Hauptprüfung
- seit Oktober 1981** angestellt als wissenschaftlicher Mitarbeiter von
Prof. Dr. G. Wiech,
Sektion Physik der Ludwig-Maximilians Universität München
Beginn der Dissertation im Rahmen eines Forschungsprojekts
am *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB*
am *Deutschen Elektronensynchrotron DESY* in Hamburg

